Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

159. BAND, 2. HEFT

MIT 20 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 10. DEZEMBER 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 159 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Gottschalk, G., und **P. Dehmel,** Statistik in der chemischen Analyse. I. Die Aufdeckung systematischer und grober Fehler und die Bedeutung zufälliger Fehler im Rahmen gravimetrischer und titrimetrischer Analysenverfahren 81

Bohnstedt, U., und **R. Budenz,** Photometrisches Halbmikroverfahren zur Arsenbestimmung, besonders in Stahl, Eisen und Isolierungsrückständen. Mit 3 Textabbildungen 95

Bohnstedt, U., und **R. Budenz,** Photometrisches Halbmikroverfahren zur Schwefelbestimmung, besonders in Stahl, Eisen und Isolierungsrückständen. Mit 5 Textabbildungen 102

Riedel, K., Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden. 5. Mitteilung. Die Bestimmung des Eisens 110

Kolšek, J., N. Novak und **M. Perpar,** p-Dimethylaminobenzaldehyd als Reagens zur Charakterisierung primärer aromatischer Amine. Mit 1 Textabbildung 113

Schlierf, H., Serienmäßige Trennung von Stoffgemischen durch Flüssigkeitschromatographie an Säulen. Mit 2 Textabbildungen 118

Banerjea, D., Spectrophotometric Determination of Titanium with Salicylamidoxime. With 2 Figures in the text 123

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Berlin

Statistik in der chemischen Analyse. I

Die Aufdeckung systematischer und grober Fehler und die Bedeutung zufälliger Fehler im Rahmen gravimetrischer und titrimetrischer Analysenverfahren

Von

G. GOTTSCHALK und P. DEHMEL

(Eingegangen am 5. Dezember 1956)

1. Einleitung

Eine erschöpfende Bewertung analytischer Verfahren setzt die zahlenmäßige Erfassung

der systematischen Fehler,
der zufälligen Fehler

und die Erkennung der zumeist unkorrigierbaren und statistisch nicht verwendbaren

groben Fehler (Ausreißer)

voraus. Das für die Bewertung notwendige Zahlenmaterial kann durch Modellanalysen erschlossen werden, wobei *vorgegebene* Substanzmengen b mit *wiedergefundenen* Substanzmengen c verglichen werden. Man erhält eine

$$\textit{Absolute Abweichung: } A = c - b \quad [\text{in mg, } \mu\text{g usw.}] \tag{1}$$

In dieser Abweichung A können alle 3 Fehlerarten enthalten sein. Da die statistischen Gesetze nur auf zufällige Fehler anwendbar sind, müssen etwa vorhandene systematische und grobe Fehler rechnerisch aufgedeckt und eliminiert werden. Im folgenden wird eine Möglichkeit der rechnerischen Auswertung von Modellanalysen am Beispiel der komplexometrischen Zn-Bestimmung ausführlich behandelt.

2. Einteilung in Arbeitsbereiche

Zur Vereinfachung der Arbeitsmethodik und zur Verringerung des Zeitbedarfes hat sich eine Einteilung in Arbeitsbereiche (z. B. Makro-, Halbmikro- und Mikrobereich) bewährt.

Ein Arbeitsbereich umfaßt eine begrenzte Menge an zu bestimmender Substanz in einem festgelegten Volumen, etwa

Makrobereich:	0,05— 1 mMol	in 200 ml Endvolumen,
Halbmikrobereich:	5 —100 μMol	in 50 ml Endvolumen,
Mikrobereich:	0,5 — 10 μMol	in 10 ml Endvolumen.

Darüber hinaus werden auch die notwendigen Reagentien und die etwaigen weiteren Zusätze (Maskierungsmittel usw.) in Menge und Konzentration sowie die allgemeinen Arbeitsbedingungen (Temperatur, Art des Rührens, p_H-Wert) im gesamten Bereich konstant gehalten. Die jeweils optimal günstigen Verfahrensbedingungen sind durch systematische Vorversuche zu ermitteln.

Bei den Modellanalysen sollen im Mindestfall je 4 Parallelanalysen von Substanzmengen an der unteren und der oberen Grenze und aus der Mitte des Bereiches durchgeführt werden (12 Einzelbestimmungen). Der bei gravimetrischen Bestimmungen an der unteren Bereichsgrenze sehr viel größere Reagensüberschuß führt nur in Sonderfällen (Komplexbildung, Adsorptionseffekte) zu Störungen. Der Mehrverbrauch an Reagens (Kostenfrage) wird durch die zeitsparende Vereinfachung der Arbeitstechnik mehr als gerechtfertigt.

Die vorgegebenen Substanzmengen b werden zweckmäßig in Form einer Modell- oder Standardlösung vorgelegt. Zur Vermeidung von Temperatureinflüssen (Volumenfehler) sollten diese Lösungen sowohl nach Gewicht angesetzt als auch in entsprechender Menge nach Gewicht vorgelegt werden. Dieses Verfahren entspricht zudem auch mehr den Verhältnissen bei praktischen Analysen, wo Fremdsubstanzen überwiegend eingewogen werden.

Die vorgegebene Menge b errechnet sich aus:

$$b = a \cdot G \quad [\text{mg}, \mu\text{g usw.}] \qquad (2)$$

(a = Gehalt der Standardlösung z. B. mg oder μg an Metall je 1 g Lösung. G = Einwaage an Standardlösung in g).

Die für die Standardlösungen verwendeten Substanzen sollen von großer Reinheit und streng stöchiometrisch zusammengesetzt sein (Urtitercharakter). Anderenfalls muß ihre genaue Zusammensetzung durch eine zuverlässige analytische Bestimmungsmethode (mindestens 10 Parallelanalysen) ermittelt werden.

Die Vorbehandlung der vorgegebenen Substanzmenge b muß weitgehend derjenigen Vorbehandlung angepaßt sein, die auch bei praktischen Analysen notwendig ist. Zweckmäßig werden zunächst Bestimmungen ohne Anwesenheit von Fremdionen durchgeführt (Grundverfahren). Durch dosierte Zusätze von Fremdionen können danach in neuen Modellanalysen etwaige Störungen des Grundverfahrens als systematische Fehler oder als vergrößerte zufällige Fehler aufgedeckt werden.

Als Beispiel zeigt Tab. 1 die Zusammenstellung der Ergebnisse einer komplexometrischen Bestimmung von 2,5—65 mg Zn (Makrobereich) mit Eriochromschwarz T als Indicator. Es wurde eine 10 ml Bürette mit 0,02 ml Teilung verwendet. Wegen der Schärfe des Umschlages ließ sich

der Äquivalenzpunkt auf $\pm$ 0,01 ml (= Ablesegenauigkeit der Bürette) erfassen, so daß theoretisch eine Standardabweichung des Verfahrens von $s = \pm 0{,}01 \cdot 6{,}5 = \pm 0{,}065$ mg Zn erwartet werden kann.

Tabelle 1. *Ergebnisse der Modellanalysen*
Verfahren: MAKRO, 2,5—65 mg Zn, komplexometrisch gegen Erio T

Nr.	Stand.-Lg. Einwaage G in g	gegeben b mg Zn	Verbrauch 0,1 m Na_2 [H_2Y] ml	gefunden c mg Zn	Abweichung A mg Zn	c_K mg Zn	v_K mg Zn
1	30,218	60,44	9,34	61,07	+ 0,63	60,44	$\pm$ 0,00
2	30,135	60,27	9,31	60,87	+ 0,60	60,24	— 0,03
3	30,079	60,16	9,30	60,80	+ 0,64	60,17	+ 0,01
4	29,982	59,96	9,28	60,67	+ 0,71	60,04	+ 0,08
5	19,935	39,67	6,14	40,14	+ 0,47	39,69	+ 0,02
6	20,148	40,30	6,23	40,73	+ 0,43	40,28	— 0,02
7	20,209	40,42	6,27	40,80	+ 0,38	40,35	— 0,07
8	20,027	40,05	6,20	40,54	+ 0,49	40,09	+ 0,04
9	10,114	20,23	3,14	20,53	+ 0,30	20,25	+ 0,02
10	10,051	20,10	3,11	20,33	+ 0,23	20,05	— 0,05
11	10,102	20,20	3,13	20,46	+ 0,26	20,18	— 0,02
12	10,013	20,03	3,10	20,27	+ 0,24	19,99	— 0,04
13	5,039	10,08	1,56	10,20	+ 0,12	10,01	— 0,07
14	5,059	10,12	1,58	10,33	+ 0,21	10,14	+ 0,02
15	5,037	10,07	1,56	10,20	+ 0,13	10,01	— 0,06
16	5,010	10,02	1,56	10,20	+ 0,18	10,01	— 0,01
17	2,570	5,14	0,81	5,30	+ 0,16	5,15	+ 0,01
18	2,510	5,02	0,79	5,17	+ 0,15	5,02	$\pm$ 0,00
19	2,504	5,01	0,79	5,17	+ 0,16	5,02	+ 0,01
20	2,463	4,93	0,78	5,10	+ 0,17	4,95	+ 0,02
21	1,249	2,50	0,41	2,68	+ 0,18	2,55	+ 0,05
22	1,325	2,65	0,43	2,81	+ 0,16	2,68	+ 0,03
23	1,304	2,61	0,42	2,76	+ 0,15	2,63	+ 0,02
24	1,250	2,50	0,41	2,68	+ 0,18	2,55	+ 0,05
$n =$ 24	1 g Lös. = 2,000 mg Zn (= a)	$B =$ 552,48	Umrechnung auf Zn 1 ml = 6,538 mg Zn	$C =$ 559,81	$n \cdot \bar{A} =$ + 7,33	—	$\sum_1^n v_K =$ — 0,01

Empirische Werte: $\sum_1^n v_K^2 = 355 \cdot 10^{-4}$; $s_K = \pm 0{,}040$ mg Zn.

Die Abweichungen $A = c - b$ besitzen ausnahmlos positive Vorzeichen (= Überfunde), was nur durch das Vorhandensein systematischer Fehler gedeutet werden kann. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß selbst $\sum_1^n A = O$ keinesfalls systematische Fehler ausschließt, da sehr wohl im oberen Teil eines Arbeitsbereiches stark positive

und im unteren Teil des Bereiches kompensierende stark negative Abweichungen denkbar sind. Systematische Fehler sind nur dann mit einer gewissen statistischen Sicherheit auszuschließen, wenn eine Ausgleichsrechnung entsprechende, statistisch nicht von Null verschiedene Größen liefert, wie in Abschnitt 4 noch näher gezeigt werden wird. Im nächsten Abschnitt sollen vor der mathematischen Behandlung des Problems zunächst die möglichen Ursachen systematischer Fehler angeführt werden.

3. Über die Ursachen systematischer Fehler

Prinzipiell müssen *absolute* und *relative* systematische Fehler unterschieden werden, wobei weiter eine Einteilung in Überbefunde (A positiv) oder Unterbefunde (A negativ) vorgenommen werden kann. Die hauptsächlichsten Ursachen für systematische Fehler sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. *Ursachen systematischer Fehler*

Absolut	Überbefunde (Blindwerte)	1. Mitbestimmbare Verunreinigungen in Reagentien* 2. Mitbestimmbare Verunreinigungen in sonstigen Zusätzen* 3. Während des Analysenganges eingeschleppte Verunreinigungen (z. B. mangelnde Resistenz der Arbeitsgeräte)
	Unterbefunde	1. Erreichen von Löslichkeitsgrenzen 2. Unzureichende Indicatorempfindlichkeiten (direkte Titrationen)
Relativ	Überbefunde	1. Unstöchiometrie der Standardsubstanz 2. Mitbestimmbare Verunreinigungen in der Standardsubstanz
	Unterbefunde	3. Falsche Gehaltsermittlung der Standardlösung 4. Falscher Umrechnungsfaktor (Gravimetrie) 5. Falscher Titer der Maßlösung (Titrimetrie)

* In einem Arbeitsbereich in konstanter Menge zugesetzt.

Als weitere jedoch kaum schematisch abzugrenzende Fehlerquellen kommen ad- oder absorptive Mitfällungen bzw. gesteigerte Löslichkeiten durch Komplex- oder Kolloidbildung in Betracht. Diese Effekte lassen sich zumeist auf Reagensüberschüsse oder Fremdioneneinflüsse zurückführen. Vielfach fallen ganze Vierergruppen an der unteren oder oberen Grenze des Arbeitsbereiches so stark aus dem allgemeinen Rahmen der Ergebnisse heraus, daß sie sich als Ausreißer einstufen lassen. Zweckmäßig sollten in diesen Fällen die Verfahrensbedingungen überprüft und modifiziert werden (Einengen des Arbeitsbereiches, Verringerung der Reagensmenge, Vergrößerung des Volumens usw.).

4. Ausgleichsrechnung für systematische Fehler

Die zahlenmäßige Erfassung der systematischen Fehler und ihre Eliminierung gelingt durch Ausgleichsrechnung. Hierbei werden geeignete

Absolutkorrekturen X_A [in mg, μg usw.]

und Relativkorrekturen X_R [Rel.-%)

gesucht, die die wiedergefundenen Werte c zu nur von zufälligen Fehlern abhängigen Werten c_K korrigieren. Der zunächst unbekannte Wert c_K ergibt sich formal zu:

$$c_K = (c + X_A) \cdot (1 + X_R/100) = (c + X_A) \cdot R = b + v_K\,; \qquad v_K = c_K - b = \text{zufällige Abweichung.} \tag{3}$$

Die zur Berechnung der beiden Unbekannten X_A und X_R bzw R notwendige 2. Gleichung liefert eine in der Ausgleichsrechnung übliche Minimumsbedingung[3,5]).

$$\sum_1^n v_K^2 = \sum_1^n (c_K - b)^2 = \text{Minimum.} \tag{4}$$

Aus der Kombination von (3) und (4) ergibt sich:

$$\boxed{X_A = \frac{D_1}{D}\,;\; R = \frac{D}{D_2}\,;\; X = 100\,[R - 1]} \tag{5}$$

Die Rechengrößen D, D_1 und D_2 werden berechnet nach:

$$D = n \cdot \sum_1^n b \cdot c - \left(\sum_1^n b\right) \cdot \left(\sum_1^n c\right) = n \cdot \left[\sum_1^n c^2 - \sum_1^n A \cdot c\right] - \left(\sum_1^n b\right) \cdot \left(\sum_1^n c\right)$$

$$D_1 = \left(\sum_1^n b\right) \cdot \left(\sum_1^n c^2\right) - \left(\sum_1^n c\right) \cdot \left(\sum_1^n b \cdot c\right) = \left(\sum_1^n c\right) \cdot \left(\sum_1^n A \cdot c\right) - n \cdot \bar{A} \cdot \sum_1^n c^2$$

$$D_2 = n \cdot \sum_1^n c^2 - \left(\sum_1^n c\right)^2$$

Bei der numerischen Rechnung dürfen die Produkte und Summen zunächst nicht abgerundet werden, da die Differenzen vielfach sehr kleine Werte ergeben. Der rechnerische Zeitaufwand ist bei Verwendung von Rechenmaschinen gering.

Im Zn-Beispiel der Tab. 1 wird gefunden ($n = 24$):

$\sum_1^n b = 552{,}48$	$\sum_1^n c = 559{,}81$
$\left(\sum_1^n b\right)^2 = 305\,234{,}15\,04$	$\left(\sum_1^n c\right)^2 = 313\,387{,}23\,61$
$\left(\sum_1^n b\right) \cdot \left(\sum_1^n c\right) = 309\,283{,}82\,88$	$\sum_1^n A \cdot c = +\,261{,}45\,28$
$\sum_1^n b^2 = 23\,091{,}16\,10$	$\sum_1^n c^2 = 23\,611{,}01\,43$

Als Zwischenwerte ergeben sich:
$D = 251\,105{,}64\,72$; $D_1 = -26\,704{,}84\,28\,51$; $D_2 = 253\,277{,}10\,71$
und somit nach (5):

$$X_A = -0{,}106 \text{ mg Zn}$$
$$X_R = -0{,}857 \text{ Rel.-\%}$$

Die negativen Vorzeichen der Korrekturgrößen weisen darauf hin, daß die systematischen Fehler als Überbefunde in Erscheinung getreten sind.

5. Standardabweichung und Varianz als Maß der zufälligen Fehler

Ebenso wie bei den systematischen Fehlern müssen auch bei den zufälligen Fehlern *absolute* Fehler (= Standardabweichung s) und *relative* Fehler (=Varianz V) unterschieden werden.

Nach den Gesetzen der Ausgleichsrechnung steht die Minimumsbedingung (4) in engem Zusammenhang mit der Streuung s^2 bzw. der Standardabweichung s.

$$s_K = \sqrt{\frac{\sum_1^n v_K^2}{f}} = \sqrt{\frac{\sum_1^n (c_K - b)^2}{n-2}} \quad \text{[in mg, } \mu\text{g usw.]} \qquad (6)$$

(f = Freiheitsgrad = Zahl der Analysen n minus Zahl der Korrekturgrößen).

In den beiden letzten Spalten der Tab. 1 des Zn-Beispiels sind die nach (3) berechneten c_K-Werte sowie die zufälligen Abweichungen $v_K = c_K - b$ zusammengestellt. Aus der Minimumsbedingung (4) folgt eine zur Überprüfung der Richtigkeit der numerischen Rechnung geeignete Nullbezeichnung.

$$\sum_1^n v_K = 0\,.$$

Bedingt durch die Abrundungen der c_K und v_K-Werte auf Dezimalstellen der b-Werte, wird diese Nullbeziehung jedoch selten streng erfüllt sein. Die Ausgleichsrechnung kann als fehlerfrei angesehen werden, wenn

$$\left|\sum_1^n v_K\right| \leqq \frac{n}{2} \text{ Einheiten der letzten Dezimalen von } v_K \qquad (7)$$

gefunden wird. Im Zn-Beispiel wäre danach $\left|\sum_1^{24} v_K\right| \leqq 0{,}12$ zu fordern. Der gefundene Wert (Tab. 1) von $\left|\sum_1^{24} v_K\right| = 0{,}01$ ist sehr viel kleiner als 0,12, so daß die Ausgleichsrechnung numerisch einwandfrei ist.

Der s_K-Wert kann entweder empirisch durch Quadrieren und Summieren der v_K-Werte oder aus der theoretischen Beziehung

$$\sum_1^n v_K^2 = -\sum_1^n v_K \cdot b = \sum_1^n b^2 - R \cdot \left[X_A \cdot \sum_1^n b + \sum_1^n b \cdot c\right], \qquad (8)$$

wobei

$$\sum_1^n b \cdot c = \sum_1^n c^2 - \sum_1^n A \cdot c$$

berechnet werden. Wegen der Abrundungen sind die s_K-Werte nach dem empirischen Verfahren zumeist etwas ungenauer als die nach (8) berechneten Werte. Der Unterschied ist für die Praxis jedoch bedeutungslos.

Im Zn-Beispiel findet man:

empirisch (Tab. 1)	theoretisch nach (8)
$s_K = \pm 0{,}040$ mg Zn	$s_K = \pm 0{,}042$ mg Zn

Die Bedeutung der Ausgleichsrechnung für die einwandfreie Bestimmung der zufälligen Fehler eines Verfahrens sei im folgenden am Zn-Beispiel diskutiert.

Will man die Ausgleichsrechnung vermeiden, so kann die mittlere Standardabweichung $\bar{s}$ der A-Werte (Tab. 1) mit der Standardabweichung des Verfahrens gleichgesetzt werden. Hierzu bildet man die Mittelwerte

$$A_i = \frac{1}{4} \sum_1^4 A$$

der einzelnen Gruppen und die zugehörige Gruppen-Standardabweichung

$$s_i = \sqrt{\frac{\sum_1^4 (A_i - A)^2}{3}}.$$

Die s_i-Werte der 6 Gruppen werden sodann nach der Gruppenformel

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{\sum_1^g 3 \cdot s_i^2}{n-g}} = \sqrt{\frac{1}{6} \sum_1^6 s_i^2},$$

worin g = Zahl der Gruppen (hier 6) ist, zusammengefaßt.

Tab. 3 gibt eine Zusammenstellung der beim Zn-Beispiel errechneten Werte.

Tabelle 3. *Standardabweichungen ohne Ausgleichsrechnung (Zn-Beispiel)*

Gruppe	1	2	3	4	5	6	Gesamt
A_i mg Zn	+0,645	+0,443	+0,258	+0,160	+0,160	+0,168	
$3 \cdot s_i^2$	6500	2916	2876	5400	500	676	$s = \pm 0{,}032$
s mg Zn	±0,047	±0,048	±0,031	±0,042	±0,013	±0,015	mg Zn

Es zeigt sich, daß im Zn-Beispiel $\bar{s}$ wesentlich kleiner als s_K gefunden wird, was eine Überbewertung der Güte des Verfahrens zur Folge hat. Ein weiterer Nachteil des $\bar{s}$-Verfahrens ist darin zu sehen, daß nur dann zuverlässige Ergebnisse erhalten werden können, wenn die wiedergefundenen Werte c je nach vorgegebener Zn-Menge durch verschiedene A_i-Werte korrigiert werden. Die Auffindung der

Ursachen der systematischen Fehler wird zudem sehr erschwert, da A_i absolute, relative und grobe Fehler enthalten kann.

Auf Grund der Titriergenauigkeit von $\pm$ 0,01 ml konnte theoretisch eine Standardabweichung von $\pm$ 0,065 mg Zn erwartet werden. Die gefundene Standardabweichung $s_K = \pm$ 0,042 mg Zn ist von gleicher Größenordnung und zeigt, daß die Genauigkeit der komplexometrischen Zn-Titration zumindest im Makrobereich allein von der gerätebedingten Ablesegenauigkeit abhängt. Man darf in diesem Fall Proportionalität zwischen Standardabweichung s_K und Ablesegenauigkeit annehmen. Bei anderen Büretten sind daher die folgenden s_K-Werte zu erwarten:

1 ml Bürette, 0,01 ml Teilung $s_K = \pm 0{,}042 \cdot \frac{0{,}005}{0{,}01} = \pm 0{,}021$ mg Zn,

50 ml Bürette, 0,1 ml Teilung $s_K = \pm 0{,}042 \cdot \frac{0{,}05}{0{,}01} = \pm 0{,}21$ mg Zn.

Auch im Hinblick auf die erwartete Standardabweichung erscheint die Standardabweichung $\bar{s}$ als wesentlich zu klein und theoretisch nicht zu begründen, zumal in der 5. und 6. Gruppe sogar s_i-Werte von $\pm$ 0,013 und $\pm$ 0,015 mg Zn erhalten worden sind.

Während die Standardabweichung s innerhalb des Arbeitsbereiches konstant bleibt, ist die Größe der Varianz V von der jeweiligen vorgegebenen Menge b abhängig.

$$\boxed{V = 100 \cdot \frac{s}{b}} \quad [\text{Rel.-\%}]. \tag{9}$$

Man erhält daher für einen Arbeitsbereich stets auch einen Varianzbereich.

Im Zn-Beispiel besitzt dieser Bereich die Grenzen:

65 mg Zn	2,5 mg Zn
$V_K = \pm$ 0,065 Rel.-%	$V_K = \pm$ 1,68 Rel.-%

Die gelegentlich in der Literatur anzutreffende Angabe eines einzigen Varianzwertes für ein Verfahren wird den wahren Verhältnissen nicht gerecht. Bei titrimetrischen Verfahren ist die (absolute) Titriergenauigkeit im Rahmen eines Bürettenvolumens eindeutig mit einem Varianzbereich gekoppelt. So kann bei einer 10 ml-Bürette bei einer Titriergenauigkeit von 0,01 ml (= maximale Ablesegenauigkeit) folgender Varianzbereich erwartet werden:

Verbrauch	10,00 ml	5,00 ml	1,00 ml	0,50 ml
$V =$	$\pm$ 0,10 Rel.-%	$\pm$ 0,20 Rel.-%	$\pm$ 1,00 Rel.-%	$\pm$ 2,00 Rel.-%

Bei gravimetrischen Bestimmungen besteht ein ähnlicher Zusammenhang zwischen (absoluter) Wägegenauigkeit und Varianzbereich. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß zwischen empirisch ermittelter Standardabweichung s_K und der aus der Wägegenauigkeit berechneten Standardabweichung häufig beträchtliche Unterschiede bestehen, da die s_K-Werte in der Gravimetrie wesentlich stärker als in der Titrimetrie durch Arbeitsbedingungen (Waschen, Trocknung usw.) beeinflußt werden können.

6. Statistische Sicherstellung systematischer Fehler

Bei der Durchführung der Ausgleichsrechnung wird man selten Korrekturgrößen X_A bzw. X_R vom Betrage Null erhalten. Die Ausgleichsrechnung zeigt, daß die Korrekturgrößen selbst mittlere quadratische Abweichungen besitzen, die in engem Zusammenhang mit der Standardabweichung s_K des Verfahrens stehen.

$$\bar{s}(X_A) = \frac{s_K}{\sqrt{p(X_A)}}\,;\ \bar{s}(R) = \frac{s_K}{\sqrt{p(R)}}\,;\ \bar{s}(X_K) = 100 \cdot \bar{s}(R)\,. \qquad (10)$$

Die Größen p werden als „Gewichte" bezeichnet und folgen aus:

$$p(X_A) = R^2 \left[n - \frac{\left(\sum_1^n b\right)^2}{\sum_1^n b - \sum_1^n \nu_K{}^2} \right] \simeq n - \frac{\left(\sum_1^n b\right)^2}{\sum_1^n b^2}\,,$$

$$p(X_R) = \frac{1}{R^2}\left[\left(\sum_1^n b^2 - \sum_1^n \nu_K{}^2\right) - \frac{1}{n}\left(\sum_1^n b\right)^2\right] \simeq \sum_1^n b^2 - \frac{1}{n}\left(\sum_1^n b\right)^2.$$

Im Falle des Zn-Beispieles erhält man:

$$\bar{s}(X_A) = \pm\,0{,}013 \text{ mg Zn};\quad \bar{s}(R) = \pm\,0{,}00\,041$$
$$\bar{s}(X_R) = \pm\,0{,}041 \text{ Rel.-\%},$$

so daß die Korrekturgrößen als Maß der systematischen Fehler vollständig anzugeben sind als:

$$\boxed{\begin{aligned} X_A &= -\,(0{,}106 \pm 0{,}013) \text{ mg Zn} \\ X_R &= -\,(0{,}857 \pm 0{,}041) \text{ Rel.-\%} \end{aligned}}$$

Für die Bewertung des Verfahrens ist die experimentelle Auffindung der Ursachen der systematischen Fehler von großer Bedeutung. Selbst wenn eine praktische Ausschaltung der Fehlerquellen, z. B. durch Vorreinigung der Reagentien, nicht gelingt, erhält man wertvolle Hinweise auf Fehlermöglichkeiten, die gegebenenfalls auch bei praktischen Analysen zu berücksichtigen sind. Eine solche spezielle häufig sehr schwierige Untersuchung ist aber nur dann gerechtfertigt, wenn die Korrekturgrößen als Maß der systematischen Fehler statistisch gesichert von Null verschieden sind. Für die Prüfung der Verschiedenheit liefert die statistische Fehlertheorie eine einfache Prüfformel für Mittelwerte und Sollwert[1].

$$\tau = \frac{|\,\bar{X} - \mu\,|}{s(X)} \cdot \sqrt{n}\,.$$

Im speziellen Fall der Korrekturgrößen ist $\mu = 0$ und man bildet τ nach:

$$\tau = \frac{|\,X\,|}{\bar{s}(X)}\,. \qquad (11)$$

Der τ-Wert wird mit dem Wert t der Integralgrenzen einer geometrischen Verteilungsfunktion (t-Verteilung) verglichen. t ist als Funktion

von sogenannten statistischen Sicherheiten S und Freiheitsgraden f in der einschlägigen statistischen Literatur z. B.[1] tabelliert.

Beschränkt man sich im Rahmen von Modellanalysen auf $n = 12$ (untere Grenze) bzw. $n = 24$, so sind für t die folgenden Werte heranzuziehen:

	$S = 95\,\%$	$S = 99\,\%$	$S = 99{,}9\,\%$
$n = 12/f = 10$	2,23	3,17	4,59
$n = 24/f = 22$	2,074	2,819	3,792.

Man erhält folgende Aussagen:

$\tau \geqq t\,(99{,}9)$	Korrekturwert statistisch stark gesichert	von Null verschieden.
$t\,(99) \leqq \tau < t\,(99{,}9)$	Korrekturwert statistisch gesichert	
$t\,(95) \leqq \tau < t\,(99)$	Korrekturwert nur wahrscheinlich	
$\tau < t\,(95)$	Korrekturwert rein zufällig	

Im Zn-Beispiel mit $n = 24$ erhält man:

$$X_A := \frac{0{,}106}{0{,}013} = 8{,}37 > t\,(99{,}9) = 3{,}79 \text{ stark gesichert}$$

$$X_B := \frac{0{,}857}{0{,}041} = 21{,}0 > t\,(99{,}9) = 3{,}79 \text{ stark gesichert.}$$

Bei der Untersuchung der Ursachen der statistisch stark gesicherten systematischen Fehler wurden im Falle von X_A eindeutig mittitrierbare Mg-Verunreinigungen der verwendeten Pufferlösung erkannt, da in $n_B = 8$ gesondert durchgeführten Blindanalysen ein scheinbarer Zn-Gehalt der zugesetzten Menge an Pufferlösung von $\bar{x}_B = 0{,}092 \pm 0{,}004$ mg Zn gefunden wurde. Der Unterschied zwischen $|X_A|$ und $\bar{x}_B$ ist rein zufällig.

Im Falle von X_B wurden mittitrierbare Verunreinigungen der Standardsubstanz (ZnO) an MgO (spektralanalytisch: etwa 0,2 Gew.-% MgO) festgestellt.

7. Ausreißer-Untersuchung

Ist unter den ν_K-Werten ein Wert größer als $3 \cdot s_K$, so kann diese ungewöhnlich große Abweichung durch einen groben Fehler oder Ausreißer verursacht sein (falsche Bürettenablesung oder Gewichtsfeststellung, Hereinfallen von Staub usw.). Im Rahmen einer statistischen Auswertung ist ein wiedergefundener Wert c^* bzw. $c_K{}^*$ als Ausreißer einzustufen, wenn:

$$|\, \nu_K^* \,| = |\, c_K^* - b \,| > |\, K \cdot s_K' \,| \qquad (12)$$

Hierzu werden zunächst die Korrekturgrößen und die Standardabweichung ohne den vermutlichen Ausreißer c^* berechnet (Bezeichnung: X_A'; R' und s_K') und danach $c_K^* = (c^* + X_A') \cdot R'$ sowie $\nu_K^* = c_K^* - b$ gebildet. K ist ein Ausreißer-Faktor. Um einer Überbewertung der Güte

des Verfahrens zu entgehen, halten wir es für zweckmäßiger, $K = K\,(99)$ anstatt des üblichen Wertes $K = K\,(95)$ zu setzen. Auf die Herleitung der K-Werte kann hier nicht eingegangen werden; es sei auf entsprechende Literatur z. B[1]. verwiesen. Da man $K = K\,(99)$ selten tabelliert findet, sei in Tab. 4 eine Zusammenstellung der Werte als Funktion der Zahl der nach Fortlassen von Ausreißern verbleibenden Restanalysen n' gebracht.

Tabelle 4. *Ausreißer-Faktor $K = K\,(99)$ als Funktion von n'*

n'	$K\,(99)$	n'	$K\,(99)$	n'	$K\,(99)$	n'	$K\,(99)$	n'	$K\,(99)$
3	—	10	7,0	17	5,6	24	5,2	40	4,8
4	56,4	11	6,7	18	5,6	25	5,1	50	4,7
5	16,5	12	6,5	19	5,5	26	5,1	60	4,6
6	11,3	13	6,1	20	5,4	27	5,0	70	4,6
7	9,3	14	6,0	21	5,3	28	5,0	80	4,6
8	8,2	15	5,8	22	5,3	29	5,0	100	4,5
9	7,5	16	5,7	23	5,2	30	5,0	1000	4,6

Ergibt die Prüfung nach (12) einen Ausreißer, so muß die betreffende Bestimmung wiederholt und die Ausgleichsrechnung erneut vorgenommen werden.

Im Falle des Zn-Beispieles ist eine Ausreißer-Untersuchung gegenstandslos, da kein v_K-Wert (siehe Tab. 1) $3 \cdot s_K = \pm 0{,}12$ mg Zn erreicht.

Wie bereits in Abschnitt 3 erwähnt, können auch gesamte Vierergruppen aus dem allgemeinen Rahmen der Ergebnisse herausfallen und auf Grund der Prüfung (12) als Ausreißer eingestuft werden.

Als Beispiel für die Bedeutung der Ausreißer-Untersuchung sei eine titrimetrische Bestimmung von 1 bis 19 mg F mit 0,1 n $Th(NO_3)_4$-Lösung gegen Alizarin S als Indicator angeführt. Unter Verwendung einer 10 ml-Bürette und Einhaltung eines Ausgangsvolumens von 60 ml wurden je 4 Parallelanalysen von etwa 18, 12, 8, 4, 2 und 1 mg F durchgeführt. Die Ausgleichsrechnung für das gesamte Zahlenmaterial ergab:

$$X_A = + (0{,}040 \pm 0{,}032) \text{ mg } F$$
$$X_R = - (1{,}578 \pm 0{,}332) \text{ Rel.-\%}$$
$$s_K = \pm 0{,}097 \text{ mg } F \text{ (entspricht } \pm 0{,}05 \text{ ml).}$$

Nach (11) ist X_A rein zufällig, X_R jedoch statistisch stark gesichert von Null verschieden. Die gefundene Standardabweichung s_K ist sehr viel größer als die aus der maximalen Ablesegenauigkeit folgende Standardabweichung

$$\pm 0{,}01 \cdot 1{,}9 = \pm 0{,}019 \text{ mg } F.$$

Bei der Durchführung der Titrationen wurde beobachtet, daß, bedingt durch die geringe Indicatorempfindlichkeit (Zeitreaktion usw.), zwar nur auf $\pm$ 0,02 bis $\pm$ 0,03 ml (= 1 Tropfen), keinesfalls aber auf $\pm$ 0,05 ml titriert werden kann. Bei der Vorgabe von 18 mg F konnte die Titration nicht vor der Fällung eines Farblackes beendet werden, so daß die A-Werte der 1. Vierergruppe (+ 0,34/+ 0,44/+ 0,33/+ 0,33 mg F) nicht unerwartet im Mittel 10mal größer als die übrigen A-Werte ausfielen. Es lag unter diesen Verhältnissen nahe, eine Ausreißer-Untersuchung für die gesamten ersten 4 Werte vorzunehmen. Die Ausgleichsrechnung

ohne die Daten für 18 mg F ergab:

$$X_A' = -(0{,}036 \pm 0{,}016) \text{ mg } F$$
$$X_R' = +(0{,}259 \pm 0{,}243) \text{ Rel.-\%}$$
$$s_K' = \pm 0{,}043 \text{ mg } F \ (= \pm 0{,}023 \text{ ml}).$$

Für $n' = 20$ folgt $K(99) = 5{,}4$ und somit

$$|K \cdot s_K'| = 0{,}23 \text{ mg } F.$$

Da für v_K* gefunden wurde

$$+0{,}35; \quad +0{,}45; \quad +0{,}34; \quad +0{,}34 \text{ mg } F,$$

sind die ersten 4 Werte nach (12) eindeutig Ausreißer.

X_A' ist nur wahrscheinlich und X_R' rein zufällig von Null verschieden, so daß im Bereich von 1 bis 12 mg F keine systematischen Fehler zu berücksichtigen sind. Die Standardabweichung s_K' zeigt ausgezeichnete Übereinstimmung mit der aus der Titriergenauigkeit erwarteten Standardabweichung.

Es zeigt sich, daß die Titration von mehr als 12 mg F stark gestört wird, was in diesem Fall als Farblackbildung auch unmittelbar beobachtet werden kann. Die entscheidende Bedeutung der Ausreißer-Untersuchung für die richtige Bewertung des Verfahrens geht daraus hervor, daß ohne Ausreißer-Eliminierung hier nicht nur systematische Fehler vorgetäuscht werden, sondern auch eine weitaus zu große Standardabweichung festgestellt wird.

8. Fehlerbereiche und Vertrauensbereiche

Der eigentliche Zweck der Modellanalysen ist die Beschaffung von Zahlenmaterial zur Bewertung des

Analysenverfahrens in seiner Gesamtheit

und darauf basierend, die Bewertung

von Einzelwerten und Mittelwerten praktischer Analysen, die unter den gleichen Verhältnissen wie die Modellanalysen durchgeführt werden.

Der statistische absolute Fehlerbereich T (auch Streubereich genannt) ergibt sich als Produkt einer Standardabweichung mit einem statistischen Verteilungskoeffizienten t.

$$\boxed{T = s \cdot t} \text{ [in mg, } \mu\text{g usw.]} \tag{13}$$

t sind die Integralgrenzen eines funktionell von einer statistischen Sicherheit S (in %) und einem Freiheitsgrad f abhängigen Fehlerintegrals. Sofern die Standardabweichung aus unendlich vielen Analysendaten ($n \geqslant 1000$) erschlossen wird, stellt sie eine zumeist mit σ bezeichnete Konstante dar. Das t-Fehlerintegral geht in diesem Fall in das Gaußsche Fehlerintegral (Normalverteilung) über. Die Anwendung der t-Verteilung anstatt der Normalverteilung trägt der Tatsache Rechnung, daß die aus endlich vielen Versuchsdaten ($n < 1000$) erschlossene Standardabweichung s mehr oder minder große Abweichungen von der wahren Standardabweichung σ aufweisen kann. Die t-Werte sind tabelliert[1]. Die nach (12) erhaltenen Fehlergrenzen

für	$S = 95$*	$S = 99\%$	$S = 99{,}9\%$
$T =$	$T(95)$	$T(99)$	$T(99{,}9)$

sind sowohl *Prüfgrößen* als auch *Erwartungsgrößen*.

So sollten z. B. unter 1000 Modellanalysen nur einmal $v_K > T$ (99,9), zehnmal $v_K > T$ (99) und fünfzigmal $v_K > T$ (95) auftreten. Eine mehrfache Überschreitung kann durch Ausreißer bedingt sein.

Im Rahmen praktischer Einzelbestimmungen enthalten die T-Werte die wichtige statistische Aussage, daß

bei T (99) der gesuchte wahre Wert unter 100 durchgeführten Analysen nur in einem Falle außerhalb des T (99)-Bereiches zu erwarten ist;

bei T (99,9) der gesuchte wahre Wert unter 1000 durchgeführten Analysen nur in einem Falle außerhalb des T (99,9)-Bereiches zu erwarten ist;

T (95) ist als Erwartungsgröße wegen der geringen „Aussage"-Sicherheit für die analytische Praxis bedeutungslos;

T (99) wird bei den üblichen normalen analytischen Bedingungen gewählt;

T (99,9) muß bei Analysen großer wirtschaftlicher und wissenschaftlicher Tragweite (Schiedsanalysen, Analysen auf Patentverletzungen, forensische Analysen und andere mehr) herangezogen werden.

Im Falle des Zn-Beispieles erhält man mit $f = 22$; $s_K = \pm 0{,}042$ mg Zn:

$S = 95\%$	$S = 99\%$	$S = 99{,}9\%$
$t = 2{,}074$	$t = 2{,}819$	$t = 3{,}792$
$T\,(95) = \pm 0{,}087$	$T\,(99) = \pm 0{,}12$	$T\,(99{,}9) = \pm 0{,}16$ mg Zn.

Tab. 1 zeigt, daß alle v_K-Werte kleiner als T (95) sind, obwohl für $n = 24$ ein v_K-Wert die T (95)-Grenze überschreiten dürfte.

Wird die Standardabweichung s durch die Varianz V ersetzt, so erhält man die von der vorgegebenen Menge abhängigen relativen Fehlerbereiche Q:

$$\boxed{Q = V \cdot t = 100 \cdot \frac{T}{b}} \text{ [Rel.-\%]} \qquad (14)$$

Q ist wie auch V innerhalb eines Arbeitsbereiches variabel.

Im Falle des Zn-Beispieles findet man:

$b = 65$ mg Zn	$b = 2{,}5$ mg Zn
$Q\,(99) = \pm 0{,}18$ Rel.-%	$Q\,(99) = \pm 4{,}7$ Rel.-%
$Q\,(99{,}9) = \pm 0{,}24$ Rel.-%	$Q\,(99{,}9) = \pm 6{,}3$ Rel.-%

Der Fehlerbereich T bzw. Q kann durch mehrere Parallelanalysen verkleinert werden, da der Mittelwert einen von der Zahl n der Analysen abhängigen Vertrauensbereich $\bar{T}$ bzw. $\bar{Q}$ besitzt.

$$\boxed{\bar{T} = \frac{T}{\sqrt{n}} \text{ bzw. } \bar{Q} = \frac{Q}{\sqrt{n}}} \qquad (15)$$

Bei einem Mittelwert aus z. B. 4 Parallelanalysen ist danach der Vertrauensbereich nur halb so groß wie der Fehlerbereich des Einzelwertes.

Zusammenfassung

Für eine zuverlässige Bewertung analytischer Verfahren ist die Aufdeckung und rechnerische (gegebenenfalls auch praktische) Eliminierung systematischer und grober Fehler unbedingt notwendig. Die aus Modellanalysen für einen Arbeitsbereich erschlossenen Daten können hierzu einer Ausgleichsrechnung unterworfen werden, die absolute und relative Korrekturgrößen als Maß entsprechender systematischer Fehler liefert. Grobe Fehler und Ausreißer können auf Grund einer Prüfformel einwandfrei erkannt und ausgeschaltet werden. Die Ausgleichsrechnung ergibt neben den systematischen Fehlern auch die Standardabweichung des Verfahrens als Maß der zufälligen Fehler, die durch Multiplikation mit einem statistischen Verteilungskoeffizienten statistische Fehlerbereiche bzw. Vertrauensbereiche ergibt. In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren der Ausgleichsrechnung sowie die weitergehende statistische Auswertung an einigen Beispielen ausführlich behandelt. Es sei in diesem Zusammenhang auch auf eine kürzlich erschienene Abhandlung von H. Kaiser und H. Specker[2] hingewiesen, die neben Begriffsbestimmungen und Definitionen der statistischen Fehlertheorie die Bedeutung der Standardabweichung für die Beantwortung praktischer analytischer Fragestellungen eingehend diskutiert. Das eng mit der Standardabweichung gekoppelte Problem der Aufdeckung systematischer Fehler wird dort nicht behandelt. Durch eine statistische Auswertung von Modellanalysen bei vorausgehender Ausgleichsrechnung lassen sich zur Veröffentlichung vorgesehene Arbeiten wesentlich kürzer halten, da bei Angabe von Standardabweichung, Korrekturgrößen und Zahl der durchgeführten Analysen die oft recht umfangreichen Tabellen, in denen vorgegebene und wiedergefundene Substanzmengen gegenübergestellt werden, entbehrlich sind. Als Beispiel sei eine Arbeit von H. Specker und W. Doll[4] genannt, in der mehr als 100 Analysen in $2^1/_2$ Druckseiten in bezug auf zufällige Fehler praktisch erschöpfend zusammengestellt wurden.

Literatur

[1] Graf, U. und H. J. Henning: Formeln und Tabellen der math. Statistik, Springer-Verlag 1953. — [2] Kaiser, H. und H. Specker; diese Z. **149**, 46 (1956). — [3] Kohlrausch, F.: Praktische Physik, Bd. I, S. 21 ff.. Verlag Teubner 1953. — [4] Specker, H. und W. Doll; diese Z. **152**, 178 (1956). — [5] Weitbrecht, W.: Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate. Teil I, Sammlung Göschen 302 (1938).

Dr.-Ing. Günter Gottschalk, Osram-G. m. b. H.,
Berlin NW 87, Helmholtzstr. 4—8

Aus dem Institut für Metallforschung, Saarbrücken
(Direktor: Prof. Dr. P. Laurent)

Photometrisches Halbmikroverfahren zur Arsenbestimmung, besonders in Stahl, Eisen und Isolierungsrückständen

Von
U. Bohnstedt und R. Budenz

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 6. Juni 1957)

I. Untersuchungen an reinen Arsenlösungen

a) Anfärbeverfahren. Nach ausführlichen Untersuchungen der photometrischen Methoden zur Phosphorbestimmung[1] waren wir zu dem Ergebnis gekommen, daß sich aus dem von Zinzadze[3] angegebenen einstufigen Molybdänblauverfahren ein auch für exakte photometrische Messungen sehr geeignetes und anderen Methoden überlegenes Verfahren entwickeln ließ. Wir haben daher für die Arsenbestimmung keine Nachprüfung der verschiedenen vorgeschlagenen Arbeitsweisen mehr vorgenommen, sondern sind von dem analogen Verfahren ausgegangen, wie es auch Zinzadze[4] schon vorgeschlagen hat.

Die salzsaure Lösung (etwa 20 ml) wurde in einem 50 ml-Meßkolben mit Natriumhydrogencarbonat versetzt und durch tropfenweises Zugeben von n Schwefelsäure neutralisiert (Indicator: α-Dinitrophenol). Mit einigen Tropfen 0,01 n Kaliumpermanganatlösung wurde zu As^{5+} oxydiert und mit 5 ml des verdünnten Molybdänblau-Reagenses[1] versetzt. Nach 30 min Entwicklung im siedenden Wasserbad wurde aufgefüllt und photometriert.

b) Absorptionskurve. Abb. 1 (S. 96) zeigt die von uns aufgenommene Absorptionskurve des Arsenomolybdänblaus, deren Maximum bei 900 mμ liegt. Die Kurve ist der der analogen Phosphorverbindung sehr ähnlich, aber nicht durchaus identisch mit ihr.

c) Eichkurve. Für die weiteren Messungen verwendeten wir stets die Wellenlänge 900 mμ. Bei der Untersuchung reiner Arsenatlösungen fanden wir von 0,025 mg bis 0,15 mg As in 50 ml eine geradlinige Eichkurve mit der Beziehung

$$\text{mg As} = 0{,}0865 \cdot \text{Extinktion}$$

in der 20 mm-Küvette. Einige Versuche mit der 10 mm-Küvette zeigen, daß die Eichkurve offenbar noch bis zu weit höheren Konzentrationen geradlinig ist. Wir haben dies aber nicht systematisch verfolgt, da man

damit in einen Konzentrationsbereich kommt, für den die Anwendung photometrischer Verfahren nicht mehr so notwendig ist.

d) Zuverlässigkeit. Die Extinktionen sind sehr gut reproduzierbar und werden auch durch kleine Abweichungen von der Arbeitsvorschrift kaum beeinflußt. Durch eingehende Prüfungen konnten wir uns überzeugen, daß das Ergebnis nicht merklich geändert wird, wenn man

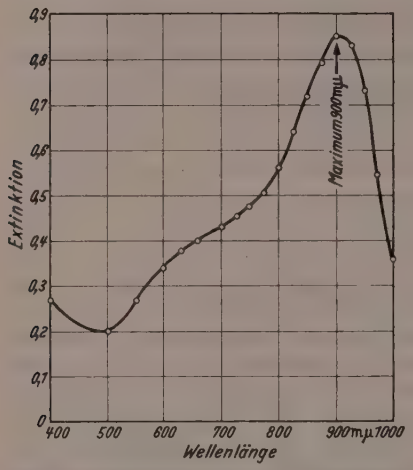


Abb. 1. Absorptionskurve der Arsen-Molybdänblaufärbung. 73 μg As/50 ml; 2 cm-Küvette; *Cs*-Photozelle

1. beim Neutralisieren bis zu 2 ml gesättigte Hydrogencarbonatlösung oder bis zu 2 ml n Schwefelsäure zuviel verwendet,

2. beim Oxydieren bis zu 1 ml Kaliumpermanganatlösung über die leichte Rötung hinaus zugibt,

3. das Anfärbevolumen (nach Zugabe von Reagens) zwischen 20 und 45 ml variiert,

4. die Farbentwicklungszeit im Wasserbad zwischen 15 und 40 min hält,

5. nach der Farbentwicklung sofort photometriert oder erst nach 12 Std.

II. Analyse von festem Probegut

Beim Auflösen muß zur Vermeidung von Arsenverlusten stets in oxydierendem Medium gearbeitet und jeder Rest störender Substanzen (Salpetersäure!) vertrieben werden. Schnelle und vollständige Auflösung bei geringem apparativem Aufwand erreicht man mit Salpetersäure-Perchlorsäuremischung. Die Verwendung von Perchlorsäure bietet gegenüber Schwefelsäure den Vorteil, daß die Temperatur bis zum Rauchen, durch das die nitrosen Dämpfe verjagt werden, nicht so weit gesteigert werden muß. Die Ausscheidung von Salzen und die Verdünnungswärme sind wesentlich geringer. Zur anfänglichen Mäßigung der Reaktion setzen wir Wasser zu. Nach dem Eindampfen wird der Kolbeninhalt einige Minuten über einem Brenner schwach geglüht, wodurch noch unzersetzte Reste von Carbid oder Graphit durch die letzten Spuren Perchlorsäure vollständig oxydiert werden. Wir haben dabei manchmal Funkenbildung, aber niemals Verpuffungen beobachtet und halten diese Operation wegen der geringen Substanzmengen für ungefährlich. Verluste an Arsen sind dabei nie aufgetreten.

III. Gemeinsame Bestimmung von Phosphor und Arsen

Unsere guten Erfahrungen bei der Bestimmung beider Elemente für sich allein, veranlaßten uns, die Möglichkeiten einer gemeinsamen Bestimmung erneut zu untersuchen, weil sich dadurch eine beträchtliche Vereinfachung des Analysenganges ergeben würde.

Das Verfahren erfordert nur die Messung der Extinktion zweier gleicher Anteile der Probelösung: einmal ohne Sulfitzusatz (P + As), einmal mit Sulfit (Phosphor allein). Der Arsengehalt läßt sich aber nicht einfach aus der Differenz dieser beiden Extinktionen angeben, weil der Phosphoranteil der gemeinsamen Extinktion infolge der anderen Behandlung nicht der Phosphor-Eichkurve entspricht. Die Notwendigkeit, eine zweite Phosphor-Eichkurve für diese Behandlung aufzustellen und die Extinktionen darauf umzurechnen, macht das Verfahren kompliziert.

Eine ausführliche Untersuchung von Testlösungen mit verschiedenen Mengenverhältnissen P : As zeigte eine recht beschränkte Anwendbarkeit dieses Verfahrens, da die Sicherheit der Arsenbestimmung mit steigendem Phosphorüberschuß rasch abnahm. Bis zum Verhältnis P : As = 1 : 2 blieben die Fehler in erträglichen Grenzen, und solche Verhältnisse werden vielfach in Stählen noch angetroffen. Da dies für unsere Zwecke aber nicht ausreichte, zogen wir die Abtrennung des Arsens vor.

IV. Abtrennung des Arsens

a) Prinzip. Beim Arsen bietet sich als einfache und sichere Möglichkeit die Abtrennung durch Verflüchtigung an. Die Destillation als Arsentrichlorid scheint uns am zweckmäßigsten, weil sie bei bekannter Zuverlässigkeit einfach und ohne übergroßen Ballast an Fremdgasen und Zusätzen durchführbar ist, was bei den vorgesehenen kleinen Einwaagen eine erhebliche Reduzierung des Volumens und des Zeitbedarfs ermöglicht. Allerdings erfordert sie zur sicheren Durchführung einige besondere Maßnahmen.

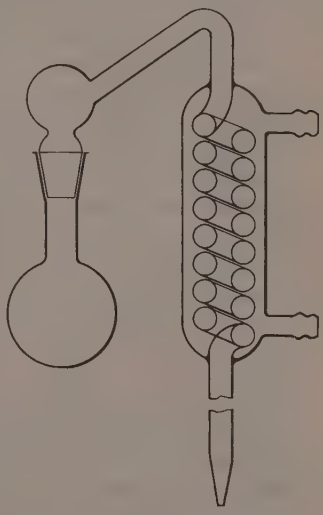


Abb. 2. Halbmikroapparatur zur $AsCl_3$-Destillation

b) Destillationsapparatur. Von einem Vorschlag v. FELLENBERGS[2] ausgehend, kamen wir zu der in Abb. 2 gezeigten Apparatur.

Die Wasserkühlung beseitigt die durch zunehmende Erhitzung verursachte Beschränkung der Destillationsdauer und -menge. Außerdem

ist ein bei unruhigem Verlauf der Destillation manchmal unvermeidliches Herausheben des Rohrendes aus dem Wasser der Vorlage bei dieser Anordnung infolge der schon eingetretenen Kondensation unbedenklich. Aus dem gleichen Grunde wird das unhandliche Einstellen der Vorlage in kaltes Wasser überflüssig.

Als Siedekolben dient eine Reihe langhalsiger, mit Normalschliff versehener und daher auswechselbarer Kölbchen. Zur Destillation wird

Tabelle 1. *Arsen im Destillat von vier Destillationsphasen (eingesetzt 0,106 mg As)*

Destillat	Extinktion	Arsen	
		mg	Prozent der Ges.menge
A	1,184	0,102	96,0
B	0,033	0,003	2,7
C	0,022	0,002	1,8
D	0	0	0

nach Beschickung des Kölbchens der Kühler aufgesetzt, dessen Kugel mit seitlich angesetztem Rohr dazu dient, die Verunreinigung des Destillats durch mitgerissene Flüssigkeitströpfchen zu verhindern. Das Eisenchlorid wird auffallend sichtbar durch Gelbfärbung in der Kugel; die Destillation kann dann noch rechtzeitig abgebrochen werden, bevor Eisen in das Destillat gelangt. Der Kühler ist in dieser Form noch einfach genug, um nach Beendigung der Destillation rasch gereinigt zu werden und sofort für die nächste Destillation bereitzustehen.

c) Zusätze. Da die Vorlage nicht gekühlt wird und das Destillat nachher neutralisiert werden muß, sollte die zur Destillation zugesetzte Salzsäuremenge möglichst eingeschränkt werden. Wie Versuche mit verschiedenen Mengen zeigten, reichen 2,5 ml Salzsäure (D 1,19) völlig aus, um das Arsen durch einmalige Destillation quantitativ überzutreiben. Eine weitere Herabsetzung der Salzsäuremenge empfiehlt sich nicht, da die Destillation aus einem so kleinen Flüssigkeitsvolumen schwierig wird.

Als Reduktionsmittel ziehen wir (wie v. Fellenberg) Eisen(II)-sulfat dem sonst häufig benutzten Hydrazinsulfat vor, da dieses zur Zersetzung unter Bildung voluminöser Produkte neigt, die die Destillation stören und nachher die Reinigung des kleinen Kölbchens sehr erschweren. Kaliumbromid wird wie üblich zugesetzt.

d) Durchführung der Destillation. Um die Destillation zur vollständigen Erfassung des Arsens richtig zu leiten, zerlegten wir sie in vier aufeinanderfolgende Abschnitte, fingen das jeweilige Destillat in einer besonderen Vorlage auf und bestimmten deren Arsengehalt. Wie die Tab. 1 zeigt, geht die Hauptmenge des Arsens schon sehr frühzeitig über. Dabei bedeutet:

A = HCl-Austreibung bei niedriger Temperatur (bis 110° C);
B = Eindampfen auf die Hälfte des Anfangsvolumens;
C = Eindampfen bis zum ersten Auftreten von $FeCl_3$ in der Kugel;
D = Eindampfen bis zur völligen Trockne.

Man beobachtet während des Abschnittes A trotz tief in die Vorlage eintauchender Kühlerspitze einen durch die Vorlage durchschlagenden Nebel, der aber, was die Tabelle sowie alle unsere sonstigen Versuche zeigen, keinen Arsenverlust verursacht. Gegen Ende dieser Phase sieht man im Kühler eine kleine Menge eines ersten Kondensates. Wir vermuten, daß dieses das gesamte Arsentrichlorid enthält und daß die weitere Destillation nur notwendig ist, um dieses Kondensat durch das nachfolgende (HCl und Wasser) restlos in die Vorlage zu spülen. Nach diesen Beobachtungen haben wir für alle weiteren Versuche die Destillationsvorschrift so festgelegt, daß bis zum Ende der dritten Phase destilliert wird, denn dieser Moment ist eindeutig erkennbar und garantiert die quantitative Erfassung des Arsens im Destillat.

Diese Destillationsführung gibt wahrscheinlich keine einwandfreie Trennung des Arsens vom Antimon; wir haben dies nicht nachgeprüft, da die nachfolgende Molybdänblaureaktion durch Antimon nicht beeinflußt wird.

V. Bestimmung des Arsens im Destillat

Aus nach IV hergestellten Lösungen erhält man eine Eichkurve (Abb. 3), die mit der von reinen Arsenlösungen völlig identisch ist.

Die bei der Phosphorbestimmung gelegentlich beobachtete Störung ist hier beim Arsen bei über 1000 Analysen nie aufgetreten. Folgende Einzelheiten verdienen jedoch nach unserer Erfahrung noch Beachtung:

a) Einstellen der Acidität. Da das Destillat stark salzsauer ist, verwenden wir festes Natriumhydrogencarbonat zum groben Neutralisieren, um die sonst starke Neutralisationswärme, die wegen der Flüchtigkeit des Arsentrichlorids gefährlich ist, zu vermeiden und nicht eine unter Umständen unerträgliche Volumenvergrößerung zu erhalten. Die

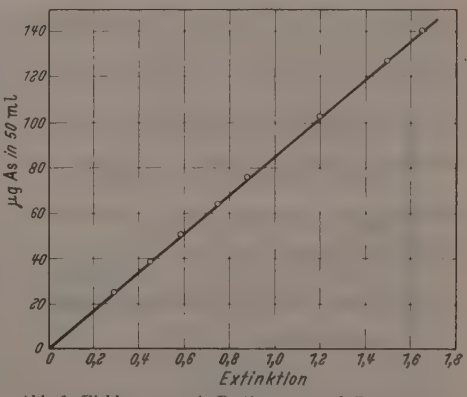


Abb. 3. Eichkurve zur *As*-Bestimmung nach ZINZADZE. Ext. × 0,865 = µg *As*; Wellenlänge = 900 mµ; 2 cm-Küvette

Verwendung eines einzigen Gefäßes zum Auffangen des Destillats, zum Neutralisieren und zum Anfärben bietet große Vorteile. Die endgültige Einstellung der Acidität (p_H etwa 5) erfolgt durch Zutropfen von n Schwefelsäure bis zur Entfärbung.

b) Oxydation. Es kann vorkommen, daß die durch Permanganat erzielte Rötung immer wieder verblaßt. Solche Destillate liefern nachher falsche Extinktionswerte, meist unterbleibt die Anfärbung völlig. In einigen Fällen haben wir beobachtet, daß es sich dabei um Destillate handelt, in die durch unvorsichtiges Destillieren eine Spur Eisen geraten ist. Auch geringe Mengen Salpetersäure, die hier auftreten können, wenn die Substanz vor dem Destillieren nicht genügend erhitzt ist, scheinen diese Wirkung zu haben.

c) Blindwerte. Der durch die vorangegangenen Operationen verursachte Blindwert läßt sich durch Kompensationsmessung ausschalten, wenn er zuverlässig reproduzierbar ist. Da wir zur Neutralisation des Destillats festes Natriumhydrogencarbonat verwenden, dessen Menge nicht immer exakt gleich ist, könnten durch einen Phosphor- oder Arsengehalt des Hydrogencarbonats Schwankungen auftreten. Um dies nachzuprüfen, haben wir aus allen bisher gemessenen Blindwerten die statistische Schwankung berechnet. Sie beträgt 1,0 Teilstriche, das sind 0,86 μg As bzw., bei einer Einwaage von 0,1 g, knapp 0,001% As. Da man bei niedrigeren Gehalten eine größere Einwaage wählt, wird sich der hier festgestellte Fehler meist in erträglichen Grenzen halten. Er hängt wesentlich von dem Reinheitsgrad des Natriumhydrogencarbonats ab.

VI. Arbeitsvorschrift

a) Reagentien. Es wurden durchweg reinste Chemikalien verwendet.

1. Lösegemisch: Man mischt gleiche Volumenteile Perchlorsäure (D 1,61), Salpetersäure (D 1,40) und dest. Wasser.
2. Salpetersäure (1 : 1), in Tropfflasche.
3. Konz. Salzsäure (D 1,19).
4. Indicator: Kalt gesättigte wäßrige Lösung von α-Dinitrophenol, in Tropfflasche.
5. Eisen(II)-sulfat ($FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$).
6. Kaliumbromid.
7. Natriumhydrogencarbonat, fest ($NaHCO_3$ p.a.).
8. Natriumhydrogencarbonat, kalt gesättigte Lösung, in Tropfflasche (beschränkt haltbar).
9. 1 n Schwefelsäure, in Tropfflasche.
10. 0,01 n Kaliumpermanganatlösung, in Tropfflasche.

Anm.: Nr. 1—6 müssen frei von Arsen, Nr. 7—10 frei von Phosphor *und* Arsen sein, besonders strenge Anforderungen bei Nr. 7.

11. Molybdänblau-Reagens (nach Zinzadze[3]): Bereitung wie bei der entsprechenden Methode zur Phosphorbestimmung[1].

b) Aufschluß. In einen Rundkolben von 25—30 ml (siehe Abb. 2, S. 97), dessen langer Hals mit Normalschliff versehen ist, wägt man 50—100 mg ein (es sollen zwischen

0,03 und 0,15 mg Arsen vorliegen) und übergießt mit 1 ml Lösegemisch. Nach Abflauen der Reaktion erhitzt man zum Sieden (Heizplatte) und dampft ein bis zum Rauchen. Man läßt kurz abkühlen und gibt 10 Tropfen Salpetersäure (1 : 1) zu, um verspritzte Teile der Substanz hinunterzuspülen. Dann dampft man von neuem ein. Zur vollständigen Zersetzung der Substanz erhitzt man das Kölbchen über freier Flamme, anfangs unter vorsichtigem Fächeln, schließlich stark zum Rauchen der Perchlorsäure. Bei stark graphithaltigen Proben kann die Reaktion unter Verglimmen erfolgen; man erhitzt dann vorübergehend vorsichtig. Zum Schluß soll der Kolbeninhalt völlig trocken sein. Der Zeitbedarf beträgt einige Minuten.

c) Destillation. Man befestigt den erkalteten Kolben an einem Stativ und fügt 1,5 g Eisen(II)-sulfat sowie 1,0 g Kaliumbromid hinzu (zweckmäßig jeweils mit einem Glaslöffel, dessen Fassungvermögen der benötigten Menge entspricht.) Dann gibt man 2,5 ml konz. Salzsäure zu, wobei man die an der Innenwand des Kolbenhalses hängengebliebenen Kristalle hinunterspült, setzt den Kühler auf und stellt das Kühlwasser an. (Beschreibung unter IV b). Als Vorlage dient ein 50 ml-Meßkolben, der mit 15 ml dest. Wasser beschickt wird. Mittels eines schräg geschnittenen Holzklotzes stellt man den Meßkolben so auf, daß die ausgezogene Spitze des Kühlers zunächst bis auf den Boden reicht.

Man erhitzt über freier Flamme zunächst gelinde, um den überschüssigen Chlorwasserstoff zu vertreiben, der sich in der Vorlage löst (weiße Nebel, die während Lieses Vorganges durch die Vorlage durchschlagen, sind für die Analyse ohne Bedeutung). Sobald die Luft aus der Apparatur verdrängt ist, droht die Flüssigkeit der Vorlage zurückzusteigen. Man steigert die Temperatur, so daß die Flüssigkeit dauernd lebhaft siedet, und senkt die Vorlage etwas, um einen vorübergehenden dufteintritt zuzulassen; nach wenigen Sekunden verläuft die Destillation wieder ruhig.

Sobald sich in der Kugel eine Gelbfärbung ($FeCl_3$) zeigt, entfernt man die Vorlage rasch, nimmt den Kühler ab und spült ihn sorgfältig mit Wasser. Er kann dann gleich für die nächste Destillation benutzt werden. Die Dauer einer Destillation beträgt 2—3 min.

d) Anfärben und Messen. Man versetzt die Lösung in der Vorlage mit 6 Tropfen Dinitrophenol und gibt in kleinen Portionen unter jedesmaligem Schütteln festes Natriumhydrogencarbonat zu, bis die Lösung gelb ist (Vorsicht, damit nicht durch Überschäumen Verluste eintreten!). Dann gibt man, wieder unter Schütteln, tropfenweise n Schwefelsäure zu, einen Tropfen über die Entfärbung hinaus.

Anschließend wird mit 0,01 n Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rötung versetzt; man benötigt dazu je nach Gehalt 5—15 Tropfen. Wenn eine Lösung sich immer wieder entfärbt, muß sie verworfen werden; die Einwaage ist zu wiederholen.

Nun versetzt man die Lösung mit 5 ml des verdünnten Molybdänblaureagenses, füllt auf etwa 40 ml mit dest. Wasser auf, stellt den Kolben für 30 min in ein siedendes Wasserbad, kühlt und füllt zur Marke auf.

Man photometriert sofort oder auch erst nach 12 Std bei 900 mμ, bei üblichen Gehalten in einer 20 mm-Küvette. Eine Blindprobe macht den ganzen Analysengang mit. Die Eichkurve legt man in bekannter Weise an; beim Fehlen geeigneten Testmaterials genügen dafür reine Arsenit- oder Arsenatlösungen.

Zusammenfassung

Die bei der Phosphorbestimmung bewährte einstufige Molybdänblaumethode erwies sich auch bei der Arsenbestimmung als sehr zuverlässig und erfordert kein besonders strenges Einhalten der Bedingungen.

Zur Anwendung auf Eisen, Stahl und besonders auf Isolierungsrückstände wird der Aufschluß mit Salpetersäure-Perchlorsäure empfohlen. Da die gemeinsame Bestimmung von Phosphor und Arsen nach diesem Verfahren nur bei relativ hohen Arsengehalten ($As > 2 \cdot P$) eine ausreichende Genauigkeit ergibt, wird das Arsen durch Destillation als Trichlorid abgetrennt. Destillation und Verarbeitung des Destillats werden ausführlich untersucht. Die Extinktion wird bei 900 mμ gemessen.

Es wird eine vollständige Arbeitsvorschrift gegeben für 0,03—0,15 mg Arsen. Eine Bestimmung dauert etwa 45 min; bei Serienanalysen kann ein geübter Laborant 4—5 Bestimmungen je Stunde durchführen. Die Methode ist auf jedes Material anwendbar, das sich in dem Säuregemisch lösen läßt.

Literatur

[1] Bohnstedt, U., u. R. Budenz: diese Z. **159**, 12 (1957). — [2] v. Fellenberg, T.: Biochem. Z. **218**, 283 (1930); zit. nach Hdb. anal. Chem., Teil III, Band V aγ, Arsen, S. 266 (1953). — [3] Zinzadze, Ch.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 227 (1935); vgl. diese Z. **106**, 284 (1936), sowie **82**, 383 (1930). — [4] Zinzadze, Ch.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 230 (1935); vgl. auch diese Z. **82**, 383 (1930).

Dr. U. Bohnstedt, Deutsche Edelstahlwerke A. G., Krefeld, Gladbacher Str. 578

Aus dem Institut für Metallforschung, Saarbrücken
(Direktor: Prof. Dr. P. Laurent)

Photometrisches Halbmikroverfahren zur Schwefelbestimmung, besonders in Stahl, Eisen und Isolierungsrückständen

Von
U. Bohnstedt und R. Budenz

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 6. Juni 1957)

Zur Rückstandsanalyse von Gußeisen[2] benötigten wir eine empfindliche Methode der Schwefelbestimmung. Dabei sollte an dem Verbrennungsverfahren wegen seiner grundsätzlichen Vorzüge festgehalten werden; für die anschließende photometrische Analyse der Verbrennungsgase wählten wir die Fuchsinverfahren, die zunächst genau untersucht wurden (andere Verfahren siehe z. B. Lange[4]).

I. Methode der Fuchsinentfärbung

a) Prinzip

Dieses von Pohl[5] angegebene Verfahren benutzt die Eigenschaft des Schwefeldioxyds, Fuchsinlösungen zu entfärben. Man bekommt also, im

Gegensatz zu den sonst üblichen Arbeitsweisen, eine *fallende* Eichkurve, deren Anwendungsbereich zwangsläufig durch die Extinktion Null beendet ist. Das ist aber keine ernsthafte Behinderung, da man auch sonst bei photometrischen Verfahren gewöhnt ist, in einem durch die Eigenschaften der Eichkurve begrenzten Konzentrationsbereich zu arbeiten.

b) Versuche

Die Fuchsinlösung besitzt nach der von uns aufgenommenen Absorptionskurve zwischen 400 und 1000 mμ ein Maximum bei 545 mμ; bei dieser Wellenlänge wurden die weiteren Messungen durchgeführt.

Bei dem Versuch, eine Eichkurve anzulegen, zeigten sich starke Streuungen, auch nachdem wir auf Grund der Beobachtung, daß der Farbstoff an den Küvettenwänden stark haften blieb, dazu übergegangen waren, nach jeder Messung gründlich mit Lösungsmitteln zu reinigen.

Als weitere wesentliche Ursache der Streuungen wurde eine starke Temperaturabhängigkeit der Entfärbungsgeschwindigkeit festgestellt. Eine auf 25° C gehaltene Blindprobe z. B. verlor gegenüber einer auf 20° C gehaltenen gleichartigen soviel an Extinktion, daß etwa 9 μg Schwefel vorgetäuscht wurden.

Aber auch bei Verwendung eines Thermostaten blieben noch Schwankungen, in denen sich auch ein Einfluß der Absorptionsdauer zeigte. Alle Versuche, mit anderen Reagenskonzentrationen und durch sonstige Abänderungen die Streuungen zu beseitigen, schlugen fehl. Wir verzichteten also auf die Anwendung dieses Verfahrens.

II. Fuchsin-Formaldehyd-Verfahren

a) Grundlagen

Bekanntlich entsteht aus der durch Reaktion mit schwefliger Säure gebildeten farblosen N-Sulfinsäure der Fuchsinleukosulfonsäure (I) bei Gegenwart von Formaldehyd über mehrere Stufen schließlich eine rot gefärbte Verbindung (II). Deren Menge und damit die Extinktion sollte von der Schwefeldioxydkonzentration abhängig sein. Die Verwendung dieser Reaktion ist von Atkin[1] vorgeschlagen worden, der auf diese Weise Schwefeldioxyd in den Abgasen von Kontakt-Schwefelsäurefabriken bestimmte.

b) Prüfung des Verfahrens

1. Absorptionskurve. Wir nahmen die Absorptionskurve der SO_2-Fuchsin-Formaldehydlösung auf und stellten ein scharfes Absorptionsmaximum bei 580 mμ fest (Abb. 1, S. 104). Da die Fuchsin-Formaldehydlösung bei Abwesenheit von Schwefeldioxyd farblos ist und die Intensität der Färbung mit dem Schwefeldioxydgehalt steigt, läßt sich die photometrische Messung im Vergleich zur Fuchsin-Entfärbungsmethode besser beherrschen: Man kann längere Küvetten verwenden (20—50 mm) und

der Farbstoff haftet nicht an den Wänden. Alle weiteren Messungen erfolgten bei 580 mμ.

2. Entwicklungsdauer. Die Eichkurve erwies sich als gekrümmt und ihre Form von der Wartezeit als so stark abhängig, daß exakte Messungen auf diesem Wege zunächst nicht möglich waren. Wir verfolgten daher an einer Lösung den Gang der Extinktion mit der Zeit und fanden eine noch nach Stunden anhaltende starke Extinktionszunahme (Abb. 2), die die von Atkin empfohlene Messung nach einer Wartezeit von 30 min für unsere Zwecke zu unsicher machte. Da die Ursache der Zeitabhängigkeit in dem unübersichtlichen Nebeneinanderlaufen mehrerer Reaktionen bei der Zugabe des Mischreagenses nach Atkin (Fuchsin-Formaldehyd-Schwefelsäure) zu liegen schien, wurde versucht, die einzelnen Stufen durch Einzelzugabe der Reagentien voneinander zu trennen; außerdem wurden die Einflüsse der Reagenskonzentrationen und der Temperatur untersucht.

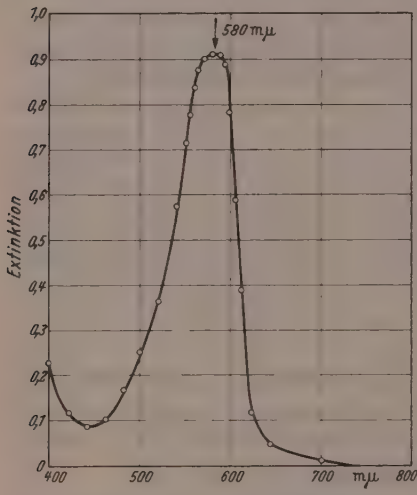


Abb. 1. Absorptionskurve der SO_2-Fuchsin-Aldehyd-Färbung. 38 μg S/100 ml, 2 cm-Küvette

c) Zerlegung des Verfahrens in Einzelschritte

1. Reaktionszeiten. Wir zerlegten das Bestimmungsverfahren in folgende fünf Operationen:

1. Absorption des Schwefeldioxyds in Hydrogencarbonatlösung (10 ml 1%ige $NaHCO_3$-Lösung + 50 ml Wasser).
2. Ansäuern (4 ml Schwefelsäure 1 + 1).
3. Zugabe von Fuchsin (10 ml einer Lösung von 0,085 g/l).
4. Zugabe von Formaldehyd (1 ml 32%ige Lösung) und Auffüllen auf 100 ml.
5. Photometrieren.

Das Absorptionsverfahren (1) wurde der Pohlschen Methode entnommen, da es sich einfacher handhaben ließ und niedrigere Blindwerte lieferte. Aus dem gleichen Grund wurde auf den Zusatz von Glycerin, den Atkin zur Oxydationshemmung der Sulfitlösung empfiehlt, verzichtet; bei der hier nur kurzen Absorptionszeit, der sofort die Schritte (2), (3) und (4) folgten, war die Wirkung nur sehr gering.

Die auftretende Färbung verfolgten wir durch Messen von Minute zu Minute in drei Versuchsreihen mit verschiedenem Schwefeldioxydgehalt.

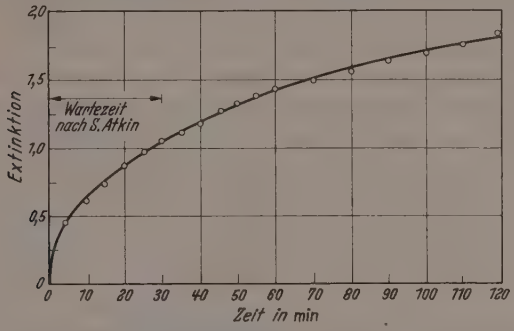


Abb. 2. Farbentwicklung SO_2-Fuchsin-Aldehyd (Verfahren nach S. Atkin). 2,25 mg S/50 ml; 5 cm-Küvette; Wellenlänge: 580 mμ

Wie Abb. 3 zeigt, ist der Anstieg der Extinktion in allen Fällen nach 10 min beendet; danach fällt die Extinktion langsam. Dieser Verlauf entspricht der Vorstellung, die man von der Fuchsinreaktion hat, wonach die Verbindung II unter allmählicher Abspaltung von Formaldehydbisulfit wieder entfärbt wird. Offenbar wird bei Anwendung des Mischreagenses nach Atkin die Farbentwicklung enorm verzögert, so daß das Wiederverblassen sich bereits bemerkbar macht, denn mit dem abgeänderten Verfahren wurde die spezifische Extinktion je Zentimeter nahezu achtzigfach größer gefunden (Ablesung nach 10 min) als mit dem Mischreagens bei der Ablesung nach 90 min (vgl. Abb. 2).

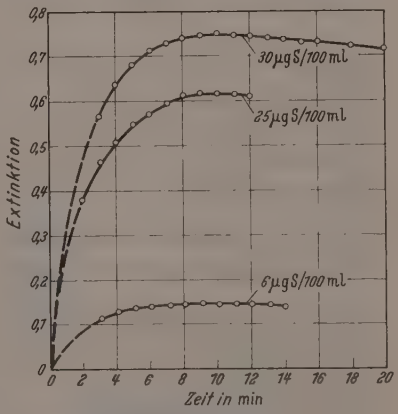


Abb. 3. Farbentwicklung nach neuem Verfahren. 2 cm-Küvette; Wellenlänge: 580 mμ

Die jetzt noch beobachteten Streuungen schienen von der allmählichen Entfärbung des Fuchsins (ohne Formaldehyd, vgl. Methode I) herzurühren. Um dies zu entscheiden, verbrannten wir sechs gleiche Einwaagen (mit je 0,167 mg S) und führten alle Operationen in exakt gleicher Weise durch, nur die Pause zwischen (3) und (4) wurde variiert. Das Ergebnis dieser Versuchsreihe zeigt Tab. 1 (S. 106).

Tabelle 1. *Einfluß der Pause zwischen Fuchsinzusatz und Formaldehydzusatz auf die Extinktion (0,167 mg S/100 ml, Küvette 20 mm, Temperatur 22,5—23,2° C)*

Minuten	0	3	5	7,5	10	15
Ablesung	147,5	168,8	171,5	177,9	178,1	178,4

Man muß also vor der Formaldehydzugabe mindestens 8 min warten — und in dieser Zeit ist auch die Fuchsinfärbung mit Sicherheit verschwunden — um nachher eine eindeutige Extinktion zu erhalten. Wir legten für alle weiteren Versuche diese Wartezeit auf 10 min fest.

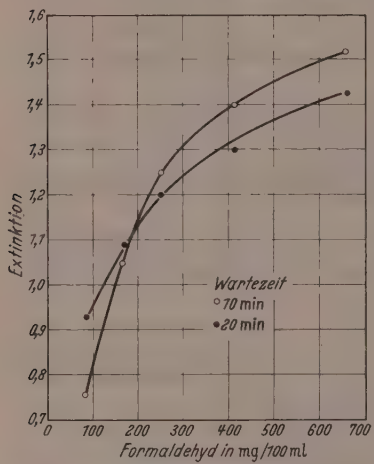


Abb. 4. Abhängigkeit der Extinktion von dem Aldehydzusatz

2. Einfluß der Reagenskonzentrationen. Erhöhte *Acidität* verringert die Extinktion, wie Tab. 2 zeigt.

Bei einem Zusatz von mehr als 5 ml Schwefelsäure war die Lösung 5 min nach der Ablesung völlig entfärbt. Um einen Mittelweg zwischen starkem Einfluß der Zeit (bei hoher Acidität) und starkem Einfluß der Säuremenge (bei niedriger Acidität) zu wählen, setzten wir die Säuremenge auf 5 ml Schwefelsäure (1 + 3) fest.

Erhöhte *Fuchsin*konzentration steigert die Extinktion (Tab. 3), obwohl bei diesen Versuchen vor der Formaldehydzugabe stets völlige Entfärbung eingetreten war. Für die weiteren Versuche verwendeten wir immer 10 ml Fuchsinlösung; deren Gehalt kontrollierten wir photometrisch.

Tabelle 2. *Einfluß der Acidität auf die Extinktion (0,05 mg S/100 ml, Küvette 20 mm)*

ml Schwefelsäure (1 + 1)	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
Ablesung	119	93	66	50	40

Tabelle 3. *Einfluß der Fuchsinkonzentration auf die Extinktion*
(Bedingungen wie bei Tab. 2)

ml Fuchsinlösung . . .	2,5	5	10	15
Ablesung	60	108	180	>200

Erhöhter Zusatz von *Formaldehyd* wirkt auf die Extinktion nicht eindeutig, denn sowohl die Entwicklung der Färbung als auch ihr späteres Verblassen werden beschleunigt. Dadurch kommt es zu einer anderen

Abhängigkeit der Extinktion von der Pause bis zum Photometrieren, wie Abb. 4 an zwei Beispielen zeigt.

Wir wiederholten nun die in Abb. 3 dargestellten Versuche und kamen zu dem Schluß, daß die Ergebnisse am sichersten sind, wenn 1,0 ml Formalin zugesetzt wird und die Pause bis zum Photometrieren 10 min beträgt.

d) Endgültige Arbeitsweise

Damit sind die Einzelheiten der oben genannten fünf Operationen eindeutig festgelegt, außerdem auch die Pausen zwischen (3) und (4) sowie zwischen (4) und (5). Längeres Warten *vor* der Fuchsinzugabe bewirkt durch Oxydation des Sulfits eine Verringerung der Extinktion. Man erhält jedoch, auch ohne Glycerinzusatz, reproduzierbare Extinktionen, wenn man nach einer Absorptionszeit von genau 4 min sofort ansäuert und dann in der nächsten Minute Fuchsin zugibt.

Dieses Vorgehen schließt das reihenweise Verbrennen mehrerer Proben, das man zwecks Zeitersparnis vorziehen würde, aus, aber bei geschickter Einteilung ist der tatsächliche Zeitverlust gering, da man in den Pausen zwischen den späteren Operationen mühelos die zweite und auch die dritte Probe verbrennen kann. Wir haben uns dazu einen exakten Zeitplan entwickelt, der unter Verwendung einer Stoppuhr alle 9 min eine Verbrennung vorsieht.

Nach den Erfahrungen bei der Fuchsin-Entfärbungsmethode hatten wir zunächst alle Lösungen auf 22—23° C gehalten. Bei einer nun erfolgenden Nachprüfung erwies sich der Temperatureinfluß hier als überraschend gering. Eine Reihe von Versuchen, bei denen bei gleichem Schwefeldioxydgehalt und auch sonst gleichen Bedingungen die Temperatur absichtlich von 17—26° C verändert wurde, ergab keine über 1% hinausgehenden Abweichungen zwischen den Extinktionen (20 mm-Küvette).

e) Eichkurve

Nach der vorstehenden Festlegung der Arbeitsweise überzeugten wir uns zunächst davon, daß die Absorptionskurve identisch war mit der ursprünglich aufgenommenen (Abb. 1, S. 104) und ermittelten dann die Eichkurve, und zwar sowohl mit Hilfe von Hydrogensulfit-Testlösungen als auch durch Verbrennen verschiedener Normalstähle. Wie Abb. 5 (S. 108) zeigt, erhält man auf diese Weise zwei verschiedene Eichkurven mit gemeinsamem Anfangspunkt bei 6,5 Teilstrichen entsprechend 0,003 mg S. Systematische Blindwertmessungen ergaben stets 6—7 Teilstriche.

Die Ursache für das Auseinanderklaffen der beiden Eichkurven liegt wahrscheinlich in dem Anteil des Schwefels, der in den Verbrennungsgasen als Schwefeltrioxyd vorliegt und daher durch dieses Verfahren nicht erfaßt wird. Zwar wird die Verbrennung bei der hohen Temperatur

(1300° C) fast ausschließlich zu Schwefeldioxyd führen, aber in den kälteren Teilen der Apparatur kann der große Sauerstoffüberschuß eine teilweise Oxydation bewirken. Wir haben dies nicht nachgeprüft, da uns die Geradlinigkeit und Reproduzierbarkeit der aus Normalstählen erhaltenen Eichkurve davon überzeugte, daß die analytische Sicherheit dadurch

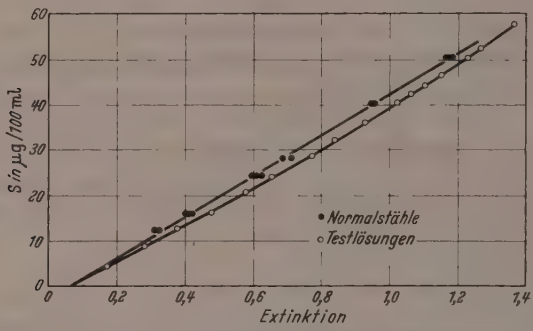


Abb. 5. Eichkurve zur S-Bestimmung nach dem Aldehyd-Schwefligsäureverfahren. 2 cm-Küvette; Wellenlänge: 580 mμ

nicht beeinträchtigt wird. Man wird aber dieser Erscheinung wegen besonders aufmerksam darauf achten, daß die Bedingungen der Verbrennung, auch in apparativer Hinsicht, stets gleich gehalten werden. Doch geht dies, wie wir uns überzeugen konnten, nicht soweit, daß etwa der Sauerstoffstrom durch Messungen überwacht werden müßte.

III. Arbeitsvorschrift

a) Apparat

An das mit der üblichen Staubfalle versehene Gasableitungsrohr eines normalen Verbrennungsofens* wird ein rechtwinklig nach unten gebogenes und zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr mittels kurzer Schlauchverbindung beweglich angeschlossen.

b) Reagentien

1. 1%ige Natriumhydrogencarbonatlösung (beschränkt haltbar).
2. Verdünnte Schwefelsäure (1 + 3).
3. Fuchsinlösung: Man löst 0,100 g Diamantfuchsin mit Wasser zu 1 l, läßt über Nacht stehen, filtriert und bewahrt im Dunkeln auf. Die Gehaltskontrolle erfolgt etwa monatlich durch Extinktionsmessung bei 545 mμ. Schwächere Lösungen können, sofern sie noch klar sind, durch Zumischen einer stärkeren wieder auf richtigen Gehalt gebracht werden.
4. Formaldehydlösung: Formalin (31—32%). Man kontrolliert den Gehalt alle 3 Monate nach einer üblichen Methode (siehe z. B. Gattermann[3]).

* An Stelle der traditionellen Silitstab-Öfen verwenden wir seit Jahren mit Erfolg solche mit metallischer Heizwicklung der Firma Kanthal, Halstahammer (Schweden).

c) Durchführung (Zeitplan in Minuten)

Man beschickt einen 100 ml-Meßkolben mit ungefähr 50 ml Wasser (alle anderen Volumenangaben sind dagegen genau einzuhalten), stellt ihn so neben den Verbrennungsofen, daß die Spitze des gebogenen Einleitungsrohres bis auf den Boden reicht, und reguliert den Sauerstoffstrom. Das Schiffchen mit der Einwaage — bei üblichen Stählen 0,1 g, bei höheren Gehalten weniger, so daß 0,005—0,05 mg S vorliegen — schiebt man in den Ofen und schließt den Sauerstoff wieder an. Sobald die Verbrennung einsetzt (Nachlassen der Ausströmungsgeschwindigkeit), gibt man in den Meßkolben 10 ml Natriumhydrogencarbonatlösung und läßt gleichzeitig die Stoppuhr anlaufen (Zeit 0). Nach 4 min setzt man der Absorptionslösung 5 ml Schwefelsäure (1 + 3) zu, hebt das Einleitungsrohr an, spült es mit wenig Wasser (Spritzflasche mit feiner Düse) ab und entfernt es. Nach einer weiteren Minute (Zeit 5) gibt man 10 ml Fuchsinlösung zu. Die Absorptionslösung wird in einigen Minuten braun und schließlich farblos.

Jetzt — etwa bei Zeit 8 — kann, falls mehrere Proben vorliegen, die Verbrennung der nächsten Probe eingeleitet werden; angegeben wird hier nur der Zeitplan für die erste Probe, jede weitere Probe folgt mit 9 min Abstand.

Nach weiteren 10 min (Zeit 15) fügt man zu der wieder farblosen Absorptionslösung 1 ml Formaldehydlösung, füllt sofort mit Wasser bis zur Marke auf und schüttelt. Nach nochmals 10 min (Zeit 25) wird bei 580 mμ in 20 mm-Küvette gegen Wasser photometriert. Den Blindwert kann man hier nicht kompensieren. Man macht einen Leerversuch (einschließlich Verbrennungsofen) und zieht die dabei erhaltene Extinktion von der Analysenextinktion ab. Man vermeide bei allen Lösungen Temperaturschwankungen über 5° C.

Die Eichkurve erhält man in üblicher Weise durch Verbrennen von Normalproben. Zwischen 5 und 50 μg gilt:

$$\text{mg S/100 ml} = 0{,}0450 \cdot (\text{Extinktion} - \text{Blindwert}).$$

Zusammenfassung

Im Gegensatz zu dem Fuchsin-Entfärbungsverfahren liefert die Anfärbung mit Formaldehydzusatz sehr zuverlässige Ergebnisse, wenn den Untersuchungsergebnissen entsprechend auf exakte Dosierung der Reagenslösungen und auf genaues Einhalten der Pausen zwischen den Zusätzen geachtet wird.

Die photometrische Methode, kombiniert mit dem Verbrennungsverfahren, gestattet bei einer Einwaage von etwa 0,1 g die Bestimmung von 0,005—0,05 mg Schwefel in etwa 30 min; zweckmäßige Zeiteinteilung bei Serienanalysen liefert alle 9 min ein Resultat.

Literatur

[1] Atkin, S.: Analyt. Chemistry **22**, 947 (1950); vgl. diese Z. **134**, 157 (1951/52). — [2] Bohnstedt, U.: Ann. Univ. Saraviensis **6**, 37 (1957). — [3] Gattermann-Wieland: Die Praxis des organischen Chemikers. S. 180. Berlin: Walter de Gruyter 1952. — [4] Lange, B.: Kolorimetrische Analyse, S. 212ff. Weinheim 1952. — [5] Pohl, H.: Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **23**, 347 (1944); vgl. diese Z. **129**, 435 (1949).

Dr. U. Bohnstedt, Deutsche Edelstahlwerke A.-G., Krefeld, Gladbacher Straße 578

Mitteilung aus dem Wernerwerk für Bauelemente der Siemens & Halske AG, München

Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden

5. Mitteilung. Die Bestimmung des Eisens*

Von
K. Riedel

(Eingegangen am 6. Juli 1957)

Wie schon in den früheren Mitteilungen[1,2,3,4] erläutert, stammen die Legierungsbestandteile im Nickel zur Verwendung für Oxydkathoden nur zum Teil aus beabsichtigten Zusätzen, die bei der Inbetriebnahme der Elektronenröhre den Aktivierungsprozeß auf der Kathode beginnen bzw. beschleunigen sollen. Metalle wie Eisen und Kupfer stellen Verunreinigungen dar, die zwar metallurgisch verhältnismäßig leicht in niedrigen Grenzen gehalten werden können, wegen ihrer unerwünschten Wirkungen aber beachtet werden müssen. Über das Kupfer und seine Bestimmung ist bereits berichtet worden[4]. Eisen kann bei größeren Gehalten Emissionsschädigung hervorrufen.

Zur colorimetrischen Feststellung der Eisenmenge haben wir die bekannte Anfärbung des zweiwertigen Eisens mit o-Phenanthrolin herangezogen. Da Nickel und andere Elemente stören, müssen die geringen Mengen Eisen zunächst isoliert werden. Eine Möglichkeit zur Abtrennung und Anreicherung bietet die Fällung mit Spurenfängern aus homogener Lösung, wie etwa die Reduktion von Permanganat in alkalischer Lösung. Jedoch ist die extraktive Abtrennung einfacher, schneller und sicherer.

Eine in der letzten Zeit erschienene Arbeit von H. Specker u. W. Doll[5] zeigt die besonders vorteilhafte Anwendung von Isobutylmethylketon (4-Methylpentanon-2) zur extraktiven Anreicherung des Eisens bei gleichzeitiger Abtrennung von den gerade die o-Phenanthrolinreaktion störenden Elementen. Das Keton bietet gegenüber dem zur Eisen(III)-chloridextraktion früher verwendeten Diäthyläther nicht nur Vorteile im Arbeitsprozeß, sondern gestattet auch vollkommenere Trennungen des Eisen(III)-chlorides von anderen Metallchloriden und liefert in einem breiten Aciditätsbereich vorteilhaftere Verteilungszahlen für Eisen. So gelingt schon bei einmaligem Ausschütteln die quantitative Abtrennung der kleinen, hier in Betracht kommenden Eisenmengen. Die Methode ist deshalb für den vorliegenden Zweck benutzt worden.

Die zu den Trennungen benötigte 6,5 n Salzsäure konnte nach unseren Versuchen durch Ausschütteln mit dem Keton leicht und einfach gereinigt werden, was das unangenehme Destillieren erübrigte. Das für die

* 4. Mitteilung: K. Riedel, diese Z. **159**, 25 (1957).

Versuche zur Verfügung stehende Keton, dessen Reinheitsgrad nicht bekannt war, wurde vor der Benutzung dreimal mit bidest. Wasser ausgeschüttelt. Mit den gesäuberten Reagentien ergaben sich konstante und niedrige Blindwerte. Analog erfolgte die Reinigung des gebrauchten Ketons vor der Wiederverwendung. Der Ketonverlust war dabei sehr gering ($\approx$ 1,9 Vol.-% lösten sich bei Zimmertemperatur in der wäßrigen Phase). — Es ist dabei auf zweierlei zu achten, nämlich daß das Keton durch den häufigen Gebrauch nicht Fettspuren aufnimmt, was zu Emulsionsbildung führt, und daß die mit Keton gereinigte Salzsäure nicht länger als etwa 1 Woche alt ist, da dann wahrscheinlich wegen der Zersetzungsprodukte des in der Salzsäure gelösten Ketons das Eisen nicht mehr quantitativ extrahiert wird.

Arbeitsvorschrift

Die Einwaage von Kathodennickel, die nicht mehr als 25 μg Eisen enthalten soll, wird mit wenig Salpetersäure (1 : 1) gelöst und die Lösung weitgehend eingeengt. Es kann auch von einem aliquoten Teil einer Nickellösung ausgegangen werden. der jedoch nicht über 5 ml betragen soll mit einer ungefähren Normalität von etwa 5 n an freier Säure. In jedem Falle versetzt man mit 25 ml 6,5 n Salzsäure und überführt in einen 100 ml fassenden Schütteltrichter. Nach Zugabe von 25 ml Isobutylmethylketon wird mindestens 30 sec geschüttelt. Nach klarer Trennung der Phasen wird die wäßrige abgelassen und verworfen. Die organische Phase mischt man mit höchstens 2 ml bidest. Wasser kurz durch*, fügt weitere 25 ml 6,5 n Salzsäure zu, schüttelt 10 sec zum Nachwaschen und trennt dann die salzsaure Phase ab. Das Eisen wird nun quantitativ mit Wasser aus dem Keton extrahiert, indem man erst mit 20 ml bidest. Wasser 30 sec und nach dessen Abtrennung nochmals mit 15 ml Wasser 15 sec schüttelt. Die beiden wäßrigen Phasen werden in einem 50 ml-Meßkolben vereinigt, mit 3 ml 1%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung und 5 ml Puffer versetzt (p_H 5,2). Nach Zusatz von 2 ml o-Phenanthrolinlösung wird auf 50 ml aufgefüllt und gemischt. Die Extinktion kann nach 10 min gemessen werden. Bei Verwendung des Eppendorf-Photometers erfolgen die Messungen bei 20 mm Schichtdicke mit Filter Hg 492 mm. Der ermittelte Blindwert wird von der Extinktionsablesung abgezogen, der Eisengehalt schließlich einer entsprechenden Eichkurve entnommen.

Reagentien

Isobutylmethylketon. Das Erzeugnis der Fa. Riedel-de Haën (Art.-Nr. 27461) wird dreimal mit bidest. Wasser gewaschen (3 Teile Keton, 1 Teil bidest. Wasser).

6,5 n Salzsäure. Die durch Verdünnen von konz. Salzsäure p. a. hergestellte Säure wird dreimal mit obigem Keton gewaschen.

Pufferlösung. 470 ml konzentriertes Ammoniak werden vorsichtig unter Kühlung mit 430 ml Eisessig versetzt und nach Abkühlung auf 1 l aufgefüllt.

Hydroxylaminhydrochlorid und *o-Phenanthrolin* werden 0,1%ig in Wasser verwendet.

Beleganalysen

In den Versuchen 1, 2, 11, 16 (Tab. 1, S. 112) wurde der Blindwert der Reagentien festgelegt (im Mittel: $E = 0{,}012$). Für die Testversuche fand

* Durch das *kurze* Durchmischen erreicht man eine schnelle Phasentrennung nach der folgenden Waschung mit Säure.

Tabelle 1

Versuchs-Nr.	Versuchsbedingungen	Vorgelegt		Extinktion	Gefunden	
		mg S-Ni	µg Fe		µg Fe	% Fehler
1		—	—	0,013		
2		—	—	0,011 (≅ 0,012)		
3	Angeliefertes	—	20,4	0,158—0,012	20,2	— 1,0
4	Keton 3mal mit	—	20,4	0,158—0,012	20,2	— 1,0
5	bidest. Wasser	20	—	0,023		
6	gewaschen;	20	—	0,023		
7	Salzsäure p. a.	20	20,4	0,167—0,023	20,0	— 2,0
8	nochmals destil-	20	20,4	0,167—0,023	20,0	— 2,0
9	liert.	20	20,4	0,167—0,023	20,0	— 2,0
10		20	20,4	0,168—0,023	20,1	— 1,5
11	Keton wie Ver-	—	—	0,013		
12	such 1—10;	—	20,4	0,158—0,013	20,2	— 1,0
13	Salzsäure 3mal	—	20,4	0,157—0,013	20,1	— 1,5
14	mit Keton ge-	20	—	0,024		
15	waschen.	20	20,4	0,174—0,024	20,5	+ 0,5
16	Gewaschenes,	—	—	0,012		
17	ehemals gebrauch-	20	—	0,023		
18	tes Keton; Salz-	20	20,4	0,158—0,012	20,2	— 1,0
	säure wie Ver-					
	such 11—15.					

ein Sinternickel (S-Ni) Verwendung, dessen Verunreinigung an Eisen einschl. Blindwert an Chemikalien im Versuch 5, 6 und 14, 17 ermittelt und dann stets abgezogen wurde ($E = 0{,}023$). Die relative Standardabweichung der Analysenmethode ergibt sich aus den gesamten Versuchen zu $\pm$ 1,5%.

Zusammenfassung

Es wird ein colorimetrisches Verfahren zur Erfassung geringer Eisengehalte in Kathodennickel angegeben, bei dem das Eisen zunächst durch Extraktion mit Isobutylmethylketon isoliert, und dann in Form des Komplexes mit o-Phenanthrolin photometriert wird. Die Arbeitszeit ist sehr kurz, der Arbeitsaufwand minimal, die Reagentien lassen sich leicht reinigen. Das Isobutylmethylketon kann einfach und äußerst wirtschaftlich zurückgewonnen werden. Die Analysenergebnisse sind gut reproduzierbar.

Literatur

[1] Eckert, G.: diese Z. **148**, 14 (1955/56). — [2] Eckert, G.: diese Z. **153**, 261 (1956). — [3] Noddack, W., G. Eckert u. K. Riedel,: diese Z. **147**, 417 (1955). — [4] Riedel, K.: diese Z. **159**, 25 (1957). — [5] Specker, H., u. W. Doll: diese Z. **152**, 178 (1956).

K. Riedel, i. Fa. Siemens-Halske A. G., München 8, St. Martinstr. 76

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Ljubljana-Jugoslawien
(Vorstand: Prof. Dr.-Ing. M. Perpar)

p-Dimethylaminobenzaldehyd als Reagens zur Charakterisierung primärer aromatischer Amine

Von
J. Kolšek, N. Novak und M. Perpar

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 10. Juli 1957)

Die Reaktion zwischen primären aromatischen Aminen und Aldehyden führt zur Bildung der sogenannten Schiffschen Basen nach der allgemeinen Reaktionsgleichung:

$$R{-}NH_2 + R_1{-}C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ O\end{matrix} \rightarrow R{-}N{=}CH{-}R_1 + H_2O.$$

Da die gebildeten Reaktionsprodukte schön kristallisierte Derivate der Amine darstellen, die auch einen ziemlich scharfen Schmelzpunkt aufweisen, wird diese Reaktion oft zur Charakterisierung der primären Amine herangezogen. Als Reagens zur Darstellung der Schiffschen Basen wird vor allem Benzaldehyd[3,4,7], o-Nitrobenzaldehyd[8], m-Nitrobenzaldehyd[8], p-Nitrobenzaldehyd[3,4,7,8] und 2,4-Dinitrobenzaldehyd[5] empfohlen.

Nach eigenen Versuchen hat sich der p-Dimethylaminobenzaldehyd als besonders geeignetes Reagens erwiesen, das mit vielen primären aromatischen Aminen rasch in Reaktion tritt und intensiv gefärbte Derivate liefert, die in Wasser schwer löslich sind und infolgedessen leicht in reinem Zustand isoliert werden können. Derselbe Aldehyd ist neben p-Diäthylaminobenzaldehyd bereits von einigen Autoren zur Kennzeichnung aliphatischer Amine und Aminoalkohole herangezogen worden[9].

Die gebildeten Reaktionsprodukte aus den Aminen und p-Dimethylaminobenzaldehyd besitzen basischen Charakter und neigen deshalb zur Salzbildung. Die Basen selbst sind meist gelb gefärbt, die Salze besitzen dagegen eine dunklere, in den meisten Fällen orangerote Farbe. Die Farbe der Salze wechselt, wenn zur Salzbildung verschiedene Säuren herangezogen werden. Wir stellten z. B. Salze des p-Dimethylaminobenzilidennaphthylamins mit HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3COOH und Oxalsäure her, deren Farben in Tab. 1 (S. 114) wiedergegeben sind.

Die Hydrochloride der meisten Basen sind in Wasser nur im beschränkten Maße löslich, so daß die Reaktionsprodukte aus verdünnter Säure gefällt werden können. Da das ursprüngliche, nicht in Reaktion tretende Amin hierbei in Form seines Salzes in Lösung bleibt, ist diese Methode zur Herstellung der Derivate besonders geeignet. Die Schmelzpunkte der Salze liegen beträchtlich höher als die der freien Basen, was anderseits einen Nachteil für die Durchführung der Identifikation mit sich bringt. Wir empfehlen deshalb, die Salze, wie unten angegeben, durch Behandlung mit Ammoniak in die freien Basen überzuführen.

Tabelle 1

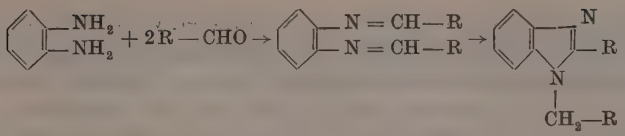
Amin	Farbe der Schiffsche Base	Farbe der Salze mit				
		HCl	H_2SO_4	H_3PO_4	CH_3COOH	$H_2C_2O_4$
α-Naphthylamin	Gelb-grün	Orange-gelb	Dunkel-braun	Dunkel-braun	Dunkel-grün	Dunkel-violett
β-Naphthylamin	Citron-gelb	Orange	Dunkel-rot	Hell-orange	Orange-rot	Dunkel-violett

Eine direkte Darstellung der freien Basen gelingt auch einwandfrei, wenn die neutralen alkoholischen Lösungen des Amins und p-Dimethylaminobenzaldehyds zusammengegossen werden. Falls die Schiffsche Base hierbei nicht sofort oder nach einiger Zeit ausfällt, kann durch Abdampfen eines Teiles des Lösungsmittels die Kristallisation herbeigeführt werden.

Werden die Schiffschen Basen in Form ihrer Salze aus sauren Lösungen gefällt, so können sie — wie schon oben erwähnt — durch Einwirkung von wäßrigem Ammoniak in die dazugehörigen freien Basen zurückverwandelt werden. Die Versuche haben gezeigt, daß diese Umwandlung in den meisten Fällen glatt und quantitativ verläuft, da die Schmelzpunkte mit denjenigen der freien, nach der direkten Methode hergestellten Basen völlig übereinstimmen. Eine Ausnahme bilden hierbei diejenigen Amine, die neben der Aminogruppe noch eine —COOH- oder —SO_3H-Gruppe besitzen. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die sauren Gruppen bilden sich Ammoniumsalze, und daher sind bei diesen Substanzen die freien Schiffschen Basen nicht zugänglich.

Außer von Monoaminen haben wir die Schiffschen Basen auch von einigen aromatischen Diaminen hergestellt. Wird p-Dimethylaminobenzaldehyd im Überschuß verwendet, so werden bei sämtlichen Diaminen Disubstitutionsprodukte erhalten.

Eine Ausnahmestellung nimmt hierbei das o-Phenylendiamin ein, das unter gewissen Umständen mit Aldehyden zu Benzimidazolderivaten kondensiert werden kann[2]:



(I) (II)

Da das Benzimidazolderivat (II) dieselbe Bruttoformel wie das Disubstitutionsprodukt (I) besitzt, kann der Strukturbeweis durch die

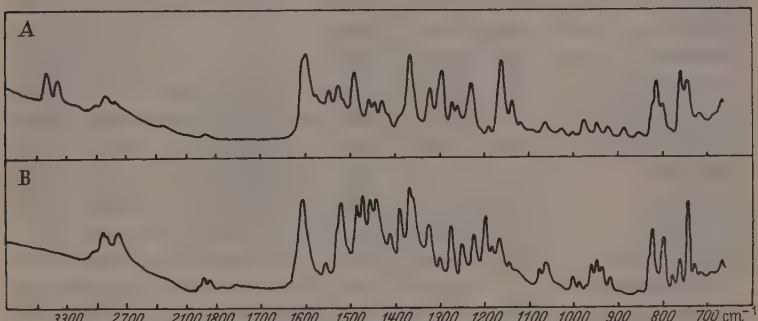


Abb. 1. A Ultrarotspektrum des Mono-[p-Dimethylaminobenziliden]-o-phenylendiamins. B Ultrarotspektrum des Bis-[p-Dimethylaminobenziliden]-o-phenylendiamins

Elementaranalyse nicht erbracht werden. Dagegen eignen sich die Ultrarotspektren* hier gut zur Strukturaufklärung.

Für die Schiffschen Basen ist die Lage der Absorptionsbande der —N=C-Gruppe bei 1650 cm^{-1} charakteristisch[1,6]. Das Monosubstitutionsprodukt zeigt eine Absorptionsbande bei 1610 cm^{-1}, beim Disubstitutionsprodukt liegt sie bei 1605 cm^{-1} (Abb. 1). Da in denselben Bereich auch die aromatischen CH-Schwingungen fallen, ist eine Entscheidung, ob die angeführten Banden der —N=C-Gruppe angehören, vorläufig nicht möglich. Das Monosubstitutionsprodukt weist außerdem noch zwei weitere Absorptionsbanden bei 3360 cm^{-1} und 3480 cm^{-1} auf, die einer symmetrischen und antisymmetrischen Schwingung der freien —NH_2-Gruppe entsprechen.

Eine Umwandlung der Schiffschen Basen in eine andere Verbindung haben wir durch längeres Kochen in saurem Medium herbeiführen können, worüber an einer anderen Stelle ausführlicher berichtet werden soll. Bei diesem Produkt wird die Lage der Absorptionsbanden an einer anderen Stelle als bei den oben angeführten Schiffschen Basen festgestellt. Das

* Für die Ultrarotaufnahmen und dazugehörige Diskussion danken wir Dr. D. Hadži und Dr. S. Detoni an dieser Stelle auf das Herzlichste.

läßt darauf schließen, daß bei den oben genannten Versuchsbedingungen kein Benzimidazolderivat gebildet wird, sondern nur eine Kondensation zur Schiffschen Base stattfindet.

Tabelle 2

Verwendetes Amin	F. P. °C	F. P. der Schiffsche Base °C	F. P. des Hydrochlorides der Schiff. Base °C	Bruttoformel	% N	
					Ber.	Gef.
Anilin	— 8	100	252	$C_{15}H_{16}N_2$	12,50	12,42
o-Toluidin	— 16	104	213	$C_{16}H_{18}N_2$	11,74	11,76
m-Toluidin	— 31	79	231	$C_{16}H_{18}N_2$	11,74	12,02
p-Toluidin	43	120	250	$C_{16}H_{18}N_2$	11,74	11,94
o-Aminophenol	170	119	233	$C_{15}H_{16}ON_2$	11,68	11,53
m-Aminophenol	122	201	260	$C_{15}H_{16}ON_2$	11,68	11,81
p-Aminophenol	184	165	284	$C_{15}H_{16}ON_2$	11,68	11,41
o-Anisidin	5	113	257	$C_{16}H_{18}ON_2$	11,02	10,82
m-Anisidin	— 12	82	212	$C_{16}H_{18}ON_2$	11,02	11,27
p-Anisidin	127	139	248	$C_{16}H_{18}ON_2$	11,02	11,16
o-Nitranilin	71	70	79	$C_{15}H_{15}O_2N_2$	15,61	15,48
m-Nitranilin	114	116	251	$C_{15}H_{15}O_2N_2$	15,61	15,87
p-Nitranilin	147	198	206	$C_{15}H_{15}O_2N_2$	15,61	15,59
o-Phenylendiamin-mono	102	147		$C_{15}H_{17}N_3$	17,57	17,58
o-Phenylendiamin-bis	102	194	248	$C_{24}H_{26}N_4$	15,13	15,23
m-Phenylendiamin	63	161	238	$C_{24}H_{26}N_4$	15,13	15,39
p-Phenylendiamin	147	276	277	$C_{24}H_{26}N_4$	15,13	14,93
Benzidin	128	ü 300	ü 300	$C_{30}H_{30}N_4$	12,63	12,43
o-Tolidin	129	ü 300	ü 300	$C_{32}H_{36}N_4$	11,76	11,62
o-Dianisidin	138	263	265	$C_{32}H_{36}O_2N_4$	11,03	11,18
p-Aminodiphenylam.	74	176	ü 300	$C_{21}H_{21}N_3$	14,23	14,09
α-Naphthylamin	50	109	223	$C_{19}H_{18}N_2$	10,23	10,33
β-Naphthylamin	112	184	246	$C_{19}H_{18}N_2$	10,23	10,55
m-Aminobenzoesäure	175	202	246	$C_{16}H_{16}O_2N_2$	10,44	10,51
p-Aminobenzoesäure	187	281	275	$C_{16}H_{16}O_2N_2$	10,44	10,48
p-Aminohippursäure	198	241	290	$C_{18}H_{19}O_3N_3$	12,61	12,87
Sulfanilamid	164	249	268	$C_{24}H_{26}O_2N_4S$	12,86	12,60
Sulfathiazol	200	244	ü 300	$C_{18}H_{18}O_2N_4S_2$	14,51	14,61
Sulfaguanidin	192	236	ü 300	$C_{25}H_{28}O_2N_6S$	17,68	17,58
Anästhesin	90	121	242	$C_{18}H_{20}O_2N_2$	10,43	10,49
Sulfanilsäure	288	ü 300	ü 300	$C_{15}H_{16}O_3N_2S$	9,20	9,38
Metanilsäure		ü 300	ü 300	$C_{15}H_{16}O_3N_2S$	9,20	9,22

Die Elementaranalyse zeigt weiterhin, daß unter den genannten Versuchsbedingungen aus o-Phenylendiamin und p-Dimethylaminobenzaldehyd das Disubstitutionsprodukt zwar in überwiegendem Maße, jedoch

nicht quantitativ gebildet wird, auch wenn zwei Mole Aldehyd auf ein Mol Amin zur Verfügung stehen. Wird nur ein Mol Aldehyd je Mol Amin verwendet, entsteht bei der Reaktion das Monosubstitutionsprodukt. Das Disubstitutionsprodukt kann dadurch erhalten werden, daß die neutralen alkoholischen Lösungen des Amins und Aldehyds 1 Std zum Sieden erhitzt werden. Nach einigen Tagen kristallisiert aus der Lösung die Schiffsche Base in Form schöner Stäbchen.

In Tab. 2 sind die Schmelzpunkte der Derivate einiger aromatischer Amine mit p-Dimethylaminobenzaldehyd wiedergegeben. Neben den Schmelzpunkten der freien Schiffschen Basen sind auch die Schmelzpunkte der entsprechenden Hydrochloride zu finden. Sämtliche Schmelzpunktbestimmungen sind mit dem Koflerschen Schmelzpunktsmikroskop durchgeführt worden. Aus der Tabelle geht hervor, daß die Schmelzpunkte der freien Schiffschen Basen in einem breiten Intervall liegen und sich untereinander derart unterscheiden, daß eine sichere Identifikation durchaus möglich ist. Die Schmelzpunkte der Hydrochloride sind dagegen zur Identifikation weniger geeignet.

Die sekundären und tertiären aromatischen Amine reagieren mit p-Dimethylaminobenzaldehyd unter Verfärbung, eine Abscheidung der Reaktionsprodukte findet hierbei nicht statt.

Zusammenfassung

p-Dimethylaminobenzaldehyd hat sich als geeignetes Reagens zur Kennzeichnung der primären aromatischen Amine erwiesen. Die Reaktionsprodukte können leicht isoliert werden und besitzen hohe und scharfe Schmelzpunkte. Zur Kennzeichnung sind die freien Schiffschen Basen sehr, ihre Hydrochloride dagegen weniger geeignet. Die Schmelzpunkte der Derivate von einigen primären aromatischen Aminen mit p-Dimethylaminbenzaldehyd sind wiedergegeben.

Literatur

[1] Bergmann, E. D.: Chem. Reviews **53**, 309 (1953). — [2] Hinsberg, O.: Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 1585 (1887). — [3] Hinsberg, O., u. F. Funcke: Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2190 (1894). — [4] Hinsberg, O., u. P. Koller: Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 1498 (1896). — [5] Lowy, A., u. B. B. Wescott: J. Amer. chem. Soc. **42**, 849 (1920); **43**, 346 (1921); **45**, 1060 (1923). — [6] Mc Casland, G. E., u. E. C. Horswill: J. Amer. chem. Soc. **73**, 3923 (1951). — [7] Möhlau, R.: Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2250 (1898). — [8] Möhlau, R., u. R. Adam: Z. f. Farbenind. **5**, 377, 402 (1900). — [9] Nakomichi, M., u. G. L. Webster: J. org. Chemistry **22**, 159 (1957).

Prof. Dr.-Ing. M. Perpar, Institut für organische Chemie der Universität Ljubljana, Vegova 4 (Jugoslawien)

Aus dem Analytischen Laboratorium der Farbwerke Hoechst AG.,
Frankfurt a. M.-Hoechst

Serienmäßige Trennung von Stoffgemischen durch Flüssigkeitschromatographie an Säulen

Von
HUBERT SCHLIERF

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 16. Juli 1957)

Beim Einsatz der Säulen-Flüssigkeits-Chromatographie für laufende Betriebsanalysen ergab sich die Notwendigkeit, das Verfahren in bezug auf Zeit- und Arbeitsaufwand zu verbessern. Es wurde daher versucht, dieses Trennverfahren serienmäßig durchzuführen.

A. Apparatur

Bewährt hat sich eine mit einfachen Mitteln erstellbare Apparatur, die aus einer im Prinzip beliebigen Anzahl gleichförmiger und für je eine Trennung ausgerüsteter Aggregate zusammengesetzt ist. In Abb. 1 ist ein solches Einzelaggregat schematisch dargestellt. Es besteht aus einer Säule (I), einem aufsetzbaren Lösungsmittel-Dosiergefäß (II) und einer einfachen Zonenregistrierung (III).

1. Funktion des Einzelaggregates

I. Als Trennsäule dient eine mit Material *a* gefüllte Röhre, die mit Schliffansatz und Hahn *b* versehen ist. Im Falle einer chromatographischen Trennung durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen wird die Röhre mit einem quellfähigen oder porösen, inerten Festkörper bestimmter Teilchengröße gefüllt, welcher zuvor entsprechend seinem Aufnahmevermögen mit einer flüssigen Phase vermischt worden ist. Die Füllung geschieht zweckmäßig durch kontinuierliche Zugabe unter fortgesetzten, rasch und kräftig ausgeführten Stampfbewegungen eines Stempels, dessen Bodenplatte einen um ein Drittel kleineren Durchmesser hat als die Säule. Bei dieser Arbeitsweise ist das aus fester, mit adsorbierter, flüssiger Phase bestehende Gerippe einer Säule von zahlreichen capillaren Hohlräumen durchsetzt, welche Luft mit dampfförmigen Beimengungen enthalten. Es handelt sich also um ein stationäres System, bestehend aus einer festen, einer flüssigen und einer gasförmigen Phase. Durch Zugabe einer zweiten flüssigen, jedoch für mobilen Einsatz bestimmten Phase, die bei geöffnetem Hahn *b* mehr durch

Capillar- als durch Schwerkraft die Säule durchdringt und dabei in unmittelbare Berührung mit der stationären, flüssigen Phase gerät, wird das Gerippe der Säule unter weitgehendem Einschluß der gasförmigen Phase benetzt. Es ist festgestellt worden, daß bei gleichen Abmessungen gasreiche Säulen wesentlich besser trennen als gasarme Säulen, wie sie durch Einbringen einer Aufschlämmung des stationären Systems in der mobilen, flüssigen Phase erhalten werden. — Für eine Trennung durch Ionenaustausch wird die Röhre mit einem Ionenaustauscher gefüllt.

II. Das in Betriebsstellung abgebildete Lösungsmittel-Dosiergefäß ist auf die Säule aufsetzbar. Zur Füllung mit Lösungsmittel *c* aus dem Vorratsgefäß *d* wird bei *e* die Schliffverbindung hergestellt, Hähne *b* und *f* werden geschlossen, *g* und *h* geöffnet und bei Rohrstutzen *i* wird angesaugt. Ist das Lösungsmittel in Kugel *j* angelangt, wird *h* geschlossen. Das in die Kugel eingedrungene Lösungsmittel besorgt die Dichtung des Hahnes. Zur Einstellung auf die Nullmarke wird *f* geöffnet, damit überschüssiges Lösungsmittel durch *g* nach *d* zurückfließen kann. Hahn *g* wird gegen Erreichen der Nullmarke hin stark

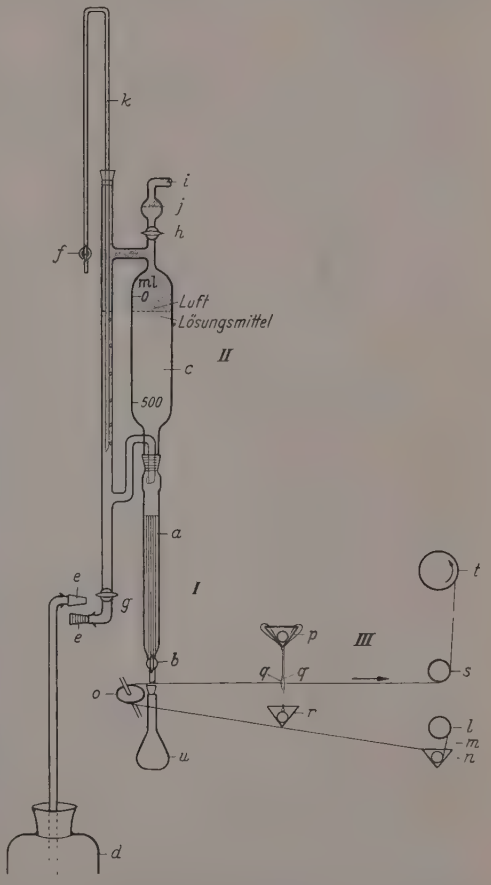


Abb. 1. Einzelaggregat in Betriebsstellung. *I* Säule mit Füllmaterial *a* und Absperrhahn *b*. *II* Dosierbehälter für Lösungsmittel *c*; *d* Vorratsgefäß für Lösungsmittel; *e* Schliffverbindung; *f*, *g* und *h* Absperrhähne; *i* Ansaugstutzen; *j* kugelförmige Erweiterung; *k* Rohr zur Niveaueinstellung. *III* Anordnung zur Registrierung von Substanzzonen; *l* Garnrolle; *m* Baumwollegarn; *n* Trog von dreieckigem Querschnitt mit eingelegtem Glasstab; *o* Umlenkrolle; *p* Trog mit herumgewundenem Garnpaar *q* zur Ableitung von Reagenslösung nach Trog *r*; *s* Umlenkrolle; *t* Aufspultrommel; *u* Vorlage

gedrosselt und dann geschlossen. Die Regulierung der Fließgeschwindigkeit erfolgt nach Öffnen von *b* gemäß dem Mariotteschen Prinzip durch vertikale Verschiebung der luftdicht in Gummi gelagerten, unten schräg abgeschliffenen Röhre *k*.

III. Die Registrierung von Substanz-Zonen im ablaufenden Eluat erfolgt automatisch durch Farbreaktion auf Baumwollegarn (6fach Mattgarn HR weiß*). Es werden die in der Papierchromatographie als Sprühreagentien bekannten Lösungen verwendet. Die Abb. 1 (S. 119) zeigt eine der möglichen Anordnungen, wie sie für das weiter unten angeführte Beispiel einer Serientrennung verwendet wird. Das von der Garnrolle *l* abgespulte Garn *m* wird in Trog *n* mit Reagenslösung getränkt. Ein lose im Trog liegender, dicker Glasstab dient zur Beschwerung. Nach einer Strecke von etwa 50 cm, die zur teilweisen Trocknung eingelegt ist, wird über die Umlenkrolle *o* zur laufenden Befeuchtung mit Eluat das Säulenabflußrohr gestreift. Eine weitere Behandlung des Garnes mit Reagenslösung erfolgt nach 2 cm Entfernung — in der Abbildung übersichtshalber weiter entfernt dargestellt — vom Säulenabflußrohr. Zwei saugfähige Garne *q* (Ziergarn, 9fach**) transportieren die Lösung infolge Capillar- und Heberwirkung aus dem höher gelegenen Trog *p* in den darunter befindlichen Trog *r*. Sie liegen dicht aneinander und benetzen nach einmaliger, gründlicher Durchfeuchtung das zwischen ihnen hindurchstreifende Garn *m* von beiden Seiten. Zur Benetzung wird nur ein geringer Teil der Lösung verbraucht. Die Hauptmenge sammelt sich im Laufe von Stunden im unteren Trog an. Über eine weitere Umlenkrolle *s* erreicht das Garn die Aufspultrommel *t*, die auf einer Antriebswelle befestigt ist und dem Garn eine Laufgeschwindigkeit von 5 cm/min erteilt.

2. Zusammenschluß der Einzelaggregate zur Reihenapparatur

Mit Hilfe eines einfachen Gerüstes läßt sich eine beliebige Anzahl solcher Einzelaggregate nebeneinander anordnen. Es werden entweder die Säulen befestigt und die Lösungsmittelgefäße einzeln aufgesetzt und gefüllt oder die Gefäße werden stationär angeordnet und starr miteinander verbunden. Im zweiten Falle bietet sich die Möglichkeit, alle Lösungsmittelbehälter gleichzeitig zu füllen. Die Regulierung der Durchflußgeschwindigkeit muß dagegen für jede Säule gesondert vorgenommen werden. Eine zentrale Steuerung konnte wegen des nicht genügend reproduzierbaren Widerstandes, den die einzelnen Säulen dem Durchfluß des Lösungsmittels entgegensetzen, bisher nicht erreicht werden. Alle Aufspultrommeln *t* sind auf einer gemeinsamen Welle befestigt, die von einem stark untersetzten Motor angetrieben wird. Die Rollen *s* und *l* sitzen lose auf einer gemeinsamen Welle. Die Tröge *n*, *p*

* Zu beziehen bei Fa. A. A. Knapp, Pfullingen.

** Zu beziehen bei Zwirnerei Ackermann AG., Heilbronn-Sontheim.

und *r* sind durchgehend angeordnet, da sie jeweils für alle Aggregate gemeinsam bestimmt sind. Die Umlenkrollen *o* mit schrägliegender Achse sind einzeln befestigt.

B. Beispiel einer Serientrennung

Die *Trennung von Phenol/Kresol/Xylenol-Gemischen* wird serienmäßig wie folgt durchgeführt:

Je Säule wird eine Mischung von 100,0 g Aluminiumoxyd (nach BROCKMANN) und 34,0 ml reinstem Äthylenglykol/Wassergemisch (40 : 60) verwendet. Das Einbringen der Mischung in die Röhre geschieht zweckmäßig durch kontinuierliche Zugabe und gleichzeitiges, ununterbrochenes Feststampfen mit Hilfe eines Stempels. Die Bodenplatte des Stempels soll einen um ein Drittel kleineren Durchmesser haben als die Röhre, damit das Füllgut bei jedem Hub des Stempels daran vorbeigleiten kann. Der Zeitbedarf für die Herstellung einer 40 cm langen und 1,8 cm dicken Säule beträgt bei dieser Arbeitsweise etwa 3 min. Nach Glättung der Oberfläche werden die Säulen mittels einer Pipette vorsichtig mit chromatographisch gereinigtem (siehe unten) Cyclohexan bei geöffnetem Hahn *b* (Abb. 1, S. 119) aufgefüllt. Sind die Säulen vollständig benetzt, wird Hahn *b* geschlossen und das überstehende Cyclohexan durch Abgießen und Einsickenlassen der letzten Anteile entfernt. Mit geeichten Vollpipetten wird bei geschlossenem Hahn *b* je 1,00 ml = 5,00 mg (Reproduzierbarkeit: ± 0,2%) in Cyclohexan gelöste Substanz aufgegeben. Nach dem Einsickern der Substanzlösung und zweimaliger Nachspülung mit je 2 ml Cyclohexan – wobei Hahn *b* immer dann, wenn der letzte Tropfen der aufgegebenen Flüssigkeit gerade eingesickert ist, geschlossen wird — werden die Säulen bis zum Schliffansatz aufgefüllt. Dann werden die Lösungsmittelgefäße aufgesetzt bzw., wenn diese stationär angeordnet sind, die Säulen an ihnen befestigt. Das Füllen und Einstellen auf die Nullmarke erfolgt gemäß obiger Beschreibung. Von entscheidender Bedeutung ist die Abstimmung aller Säulen auf eine einheitliche Fließgeschwindigkeit. Es können von einer Person um so mehr Trennungen gleichzeitig überwacht werden, je präziser diese Forderung erfüllt ist. Einstellen auf gleiche Tropfgeschwindigkeit ist dann ausreichend, wenn für gleiche Abreißflächen am Säulenausfluß gesorgt wird. Zur Kontrolle dient die Maßeinteilung an den Lösungsmittelaufsätzen. Für die gewählten Abmessungen wurde als günstigste Fließgeschwindigkeit 1 ml/min ermittelt, die mit einer hinreichenden Genauigkeit von etwa 2% rasch eingestellt und praktisch konstant gehalten werden kann. In Trog *p* befindet sich eine Diazolösung, während Trog *n* eine etwa 1 n Sodalösung enthält. Zur Zonenregistrierung wird die Kupplungsreaktion der im Eluat enthaltenen Phenole mit einer 0,003 m Lösung von diazotiertem p-Nitranilin (pH 3—4) in sodaalkalischem Medium direkt auf den vom Eluat benetzten Garnen vorgenommen. Der geringfügige Substanzverlust wird im Testversuch ermittelt und gegebenenfalls in Rechnung gesetzt. Auf Grund der gemeinsamen Abstimmung aller Säulen auf eine einheitliche Fließgeschwindigkeit und der laufenden Registrierung der im Eluat erscheinenden Zonen können gleichartige Substanzen oder Substanzgruppen ohne Schwierigkeit serienmäßig zu praktisch gleichen Zeiten in bereitgestellten Vorlagen, z. B. 100 ml-Meßkölbchen, aufgefangen werden. Die Substanzgehalte der einzelnen Fraktionen werden spektralphotometrisch im UV-Licht bestimmt. Die Eluate werden anschließend zur Rückgewinnung chromatographisch reinen Lösungsmittels über wasserfreies Aluminiumoxyd geleitet.

Die bei *t* aufgespulten Garne ergeben ein anschauliches Bild des Trennverlaufes (Abb. 2, S. 122). Sie stellen eindimensionale Chromatogramme dar, die im Gegensatz zu einem Papierchromatogramm Substanzzonen anzeigen, welche *gleiche* Strecken in

verschiedenen Zeiten zurückgelegt haben. Da diese Art von Chromatogrammen die Technik der Säulentrennung charakterisiert, werden sie als **Säulenchromatogramme** bezeichnet.

C. Bedeutung der Serientrennung für die Ausarbeitung neuer Trennverfahren

Für die Bearbeitung neuer Trennverfahren ist es vielfach erforderlich, die Einflüsse der verschiedensten Bedingungen im einzelnen empirisch zu ermitteln und aufeinander abzustimmen. Hierzu sind umfangreiche

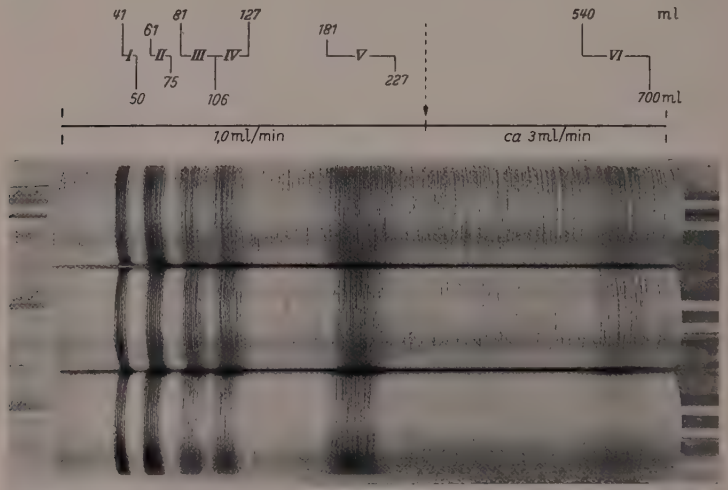


Abb. 2. Drei Säulenchromatogramme einer verteilungschromatographischen Serientrennung eines Phenol/Kresol/Xylenol-Gemisches. *I* Blauviolette Zone: 2,6-Xylenol; *II* violette Zone: 2,3-Xylenol, 2,4-Xylenol (anwesend, aber nicht kuppelnd mit diazotiertem p-Nitralin) und 2,5-Xylenol; *III* rostbraune Zone: 3,5-Xylenol; *IV* violettrote Zone: 3,4-Xylenol (anwesend, aber nicht kuppelnd mit diazotiertem p-Nitranilin) und o-Kresol; *V* weinrote Zone: m-Kresol und p-Kresol (anwesend, aber nicht kuppelnd mit diazotiertem p-Nitranilin); *VI* zinnoberrote Zone: Phenol

Reihenversuche durchzuführen, um systematisch die für eine bestimmte Problemstellung bestgeeigneten Verhältnisse aufzufinden. Eine solche Bearbeitung ist mit Hilfe von Fraktionssammlern nur unter erheblichem Aufwand an Zeit und Material möglich. Selbst hochentwickelte Automaten für kontinuierliche UV-Messung im ausfließenden Eluat leisten nur Einzeltrennungen. Dagegen erlaubt bereits ein Vergleich der automatisch erhaltenen Säulenchromatogramme eine schnelle und sichere Beurteilung der erhaltenen Auswirkung einer bestimmten, bei Konstanz aller übrigen Größen systematisch veränderten Versuchsbedingung. Das angegebene Verfahren ermöglicht somit eine rasche Festlegung der optimalen Bedingungen eines Trennproblems. Gegenüber der Papier-

chromatographie, die seit langem serienmäßig angewendet wird, hat die Flüssigkeitschromatographie in Säulen den Vorzug, daß sie eine genauere Bestimmung der getrennten Substanzen erlaubt.

Zusammenfassung

Durch Abstimmung einer Reihe von Säulen auf eine einheitliche Fließgeschwindigkeit können bei gleichzeitiger Kontrolle der ausfließenden Eluate mittels einer einfachen Zonenregistrierung auf Baumwollegarnen flüssigkeitschromatographische Trennungen serienmäßig durchgeführt werden.

Literatur

[1] Siehe z. B. Pearson, R. M.: Analyst **80**, 656 (1955); vgl. diese Z. **152**, 383 (1956).

Hubert Schlierf, Hattersheim/Main, Frankfurter Straße 6

Department of Inorganic Chemistry, Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta-32, India

Spectrophotometric Determination of Titanium with Salicylamidoxime

By

D. Banerjea

With 2 Figures in the text

(Eingegangen am 16. Juli 1957)

The general reactions of salicylamidoxime with various metallic ions[3], and their applications in the gravimetric determinations of copper[4] and nickel[4] and spectrophotometric determinations of uranium[1] and iron[2] have already been described. Titanium(IV) forms, in acid solution, with salicylamidoxime a yellow precipitate soluble in isoamyl alcohol, isobutyl alcohol, etc., forming yellow coloured solutions. The colour in isobutyl alcohol is reasonably stable and sensitive to be of use in the spectrophotometric determinations of even small quantities of titanium. The present paper gives a detailed account of the optimum conditions for such a procedure as has been evaluated by actual experimental investigations.

The optical density of the coloured solution in iso-butanol falls fairly rapidly along the wave-length region of 370—500 mμ. All measurements were, therefore, carried out at 400 mμ where the reagent blank has no absorption. Extractions of titanium(IV) from aqueous solutions containing large excess of salicylamidoxime were found to be complete over

the p_H range of 4.5—7.0. Subsequent measurements were, therefore, carried out by extraction from an acetate-buffer medium of about p_H 5.3. A very large excess of the reagent, about 50 times the molar concentration of titanium, was necessary for complete extraction of titanium from the aqueous acetate-buffer medium. Beer's law was found to hold good over the entire range of 0.25—15 μg titanium per ml under the specified conditions; extractions were carried out from 60 ml of total aqueous phase with two successive 10 ml portions of iso-butanol. The colour intensity in the solvent was independent of temperature within the range 30—45° C, extraction being carried out at 30° C. The colour in the solvent is reasonably stable. There was no observable change in 1 hr., but on keeping overnight the optical density decreased by about 5 per cent. The effects of a large number of foreign ions on the determination of titanium were fully investigated. Of the various anions Cl^-, NO_3^-, and SO_4^{2-} had no effect even in large excess; while oxalate, tartrate, phosphate, etc., led to incomplete extraction of titanium. Of the cations those of ter- and quadri-valent elements, which undergo hydrolysis under the experimental conditions, led to incomplete extraction of titanium; while iron and copper gave high results owing to the solubility of their coloured complexes in iso-butanol. The interference due to copper could, however, be eliminated by adding an excess of thiourea to the acidic aqueous solution prior to the addition of the acetate-buffer. However, attempt to prevent the interference due to iron(III) by adding ethylenediaminetetraacetic acid was ineffective since titanium was also masked under this condition. Ca^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, and UO_2^{2+} did not interfere even in large excess.

Experimental

A. Apparatus

All the absorption measurements were carried out in a Unicam SP 600 spectrophotometer using cells of suitable thickness, 5 mm, 10 mm, or 20 mm, as was desirable.

Measurements of p_H were made with a Cambridge p_H meter (Bench pattern) using glass and saturated calomel electrodes.

B. Reagents and solutions

The preparation of pure salicylamidoxime was carried out as described earlier[3]. A freshly prepared 0.2% aqueous solution of the amidoxime was used for all the measurements reported.

Pure iso-butanol (E. Merck) was carefully distilled in an all-glass apparatus and used in the extractions of the titanium complex at about p_H 5.3 (acetate-buffer).

Acetate-buffer of p_H 5.37 was prepared[5] using sodium acetate and acetic acid of G. R. (E. Merck) quality.

Stock solution of titanium in 3.5 N sulphuric acid was prepared by fuming a weighed quantity of potassium titani-oxalate (G. R. — E. Merck) with sulphuric

acid and diluting to requisite volume. Concentration of the solution was further checked by precipitating with ammonia and igniting to TiO_2 as usual.

Solutions of foreign ions were made from suitable reagent grade chemicals and standardized as usual.

C. Determination of the optimum wave-length for absorption measurement

Thirty milliliters of a solution containing 0.1 mg of titanium and 24 mg of salicylamidoxime was treated with 30 ml of the acetate-buffer and extracted with one 20 ml portion of iso-butanol and the optical density of the yellow coloured extract was measured against the pure solvent at different wave-lengths. A blank prepared similarly, but without titanium, was also measured as before.

The results are shown in Fig. 1. The p_H value reported is that of the aqueous phase after the extraction of the coloured complex. All subsequent measurements were carried out at 400 mμ where the reagent blank has no absorption, while the complex absorbs sufficiently.

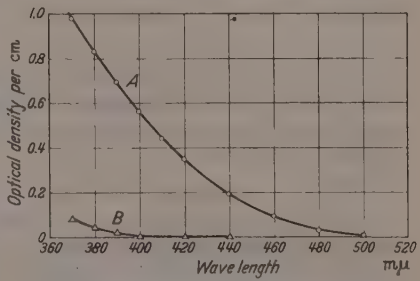


Fig. 1. Absorption spectra (temperature 30° C): A Titanium(IV)-salicylamidoxime in iso-butanol; B Reagent blank

D. Effect of p_H

Solutions of 0.1 mg titanium and 24 mg salicylamidoxime were adjusted to different p_H by adding sodium acetate and acetic acid, if necessary, in a total volume of 60 ml, and extracted with one 20 ml portion of iso-butanol. The optical density of the coloured extract was measured at 400 mμ against the pure solvent, and the p_H of the aqueous phase was also determined. The results are given in Table 1.

Table 1. *Effect of p_H on the Extraction of Titanium-salicylamidoxime into Iso-butanol.* ([Salicylamidoxime]/[Ti^{4+}] = 72; Temperature 28° C)

p_H	Optical density per cm (400 mμ)	p_H	Optical density per cm (400 mμ)
4.00	0.470	6.40	0.566
4.20	0.540	7.00	0.560
4.48	0.560	7.20	0.512
4.84	0.564	7.40	0.408
5.24	0.562		

From Table 1 it is quite clear that the optimum p_H for the extraction of the titanium compound is 4.5—7.0.

E. Influence of reagent concentration

Solutions containing 0.1 mg titanium and different amounts of salicylamidoxime in a total volume of 60 ml at about p_H 5.3, were extracted once with 20 ml of

isobutanol and the optical density of each of the coloured extracts was measured against the pure solvent at 400 mμ. The results are shown in Table 2.

Table 2. *Effect of Reagent Concentration on the Extraction of Titanium* (p_H 5.36 ± 0.05; Temperature 28° C)

Moles of salicylamidoxime per mole of titanium	Optical density per cm (400 mμ)	Moles of salicylamidoxime per mole of titanium	Optical density per cm (400 mμ)
12	0.170	48	0.560
24	0.352	60	0.564
36	0.500	72	0.560
42	0.554		

From Table 2 it is observed that a large excess of salicylamidoxime, about 50 times the molar amount of titanium is essential for complete extraction of the titanium complex. Larger excess of the reagent has absolutely no effect.

F. Beer's law

Solutions containing large excess of salicylamidoxime as required (cf. section E) and varying amounts of titanium, at about p_H 5.3, in a total volume of 60 ml were extracted with two successive 10 ml portions of iso-butanol. The optical density of each of the combined extracts was measured against the pure solvent at 400 mμ.

BEER's law was found to be obeyed in the entire range of concentration investigated, namely, 0.25—15 μg Ti per ml (cf. Fig. 2).

G. Stability of the colour

The colour in the solvent is reasonably stable; there was no observable change in optical density over a period of 1 hr., although in 24 hrs. the optical density decreased by about 5%. Also there was practically no change in optical density on heating the coloured extract up to 45° C from the room temperature (29° C).

H. Influence of foreign ions

The effects of various common anions and cations on the colorimetric procedure for titanium, as outlined above, were investigated with varying amounts of these ions. The results are recorded in Table 3. Ions like Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, UO_2^{2+} did not interfere even in large excess. Interference due to Cu^{2+} could be eliminated by adding thiourea. Iron and vanadium over a certain limit gave positive interference as their coloured products with the reagent are also soluble in iso-butanol under the test conditions. Attempt to mask Fe^{3+} by ethylenediaminetetraacetic acid was ineffective, since titanium was also masked under this condition. All the cations undergoing extensive hydrolysis in acetate-buffer medium gave negative interference possibly by removing some of the titanium by adsorption. Anions like tartrate,

oxalate, and phosphate also gave negative interference; so also did molybdate and tungstate over certain limits. The results are shown in Table 3.

I. Nature of the coloured product

An aqueous solution containing 50 mg titanium in dilute sulphuric acid was treated with 2 g of salicylamidoxime dissolved in water and sodium acetate was gradually added to adjust the p_H to about 4.5—5.0. The mixture was digested on

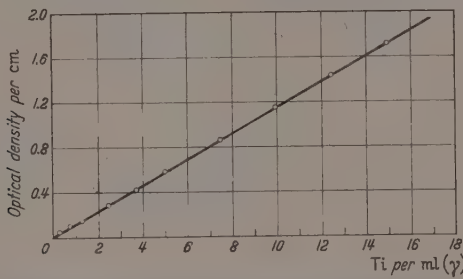


Fig. 2. Optical density vs. concentration of titanium(IV)-salicylamidoxime in iso-butanol (temperature 30° C)

the water-bath for a few minutes and then the orange-yellow precipitate of the titanium compound was filtered off; it was then thoroughly washed with water under suction and dried over fused calcium chloride in vacuo.

Table 3. *Influence of Foreign Ions on the Spectrophotometric Determination of Titanium with Salicylamidoxime*

(Ti, 0.1 mg; Salicylamidoxime, 30 mg; p_H 5.3 ± 0.1; Temperature 32° C)

Ion added mg	Added as	Change in optical density %	Ion added mg	Added as	Change in optical density %
Cl^-, 60	NaCl	No change	Cu^{2+}, 0.02	$CuSO_4$	+ 4
NO_3^-, 55	KNO_3	No change	Cu^{2+}, 10 +		
SO_4^{2-}, 65	Na_2SO_4	No change	thiourea*	$CuSO_4$	No change
$C_2O_4^{2-}$, 0.5	$Na_2C_2O_4$	— 5	U^{VI}, 12	$UO_2(NO_3)_2$	No change
$C_4H_4O_6^{2-}$,			Be^{2+}, 2	$BeSO_4$	No change
0.5	$NaKC_4H_4O_6$	— 20	Be^{2+}, 5	$BeSO_4$	— 6
PO_4^{3-}, 0.2	Na_2HPO_4	— 5	Al^{3+}, 2	$Al(NO_3)_3$	— 2
Mo^{VI}, 1	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	No change	Al^{3+}, 3	$Al(NO_3)_3$	— 8
Mo^{VI}, 2	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	— 4	Ce^{3+}, 5	$Ce(NO_3)_3$	No change
W^{VI}, 0.2	Na_2WO_4	— 4	Cr^{3+}, 0.1	$CrCl_3$	— 3
V^{V}, 0.1	NH_4VO_3 in HCl	+ 5	Bi^{3+}, 0.1	$Bi(NO_3)_3$	— 5
Ca^{2+}, 10	$CaCl_2$	No change	Fe^{3+}, 0.1	$Fe(NO_3)_3$	+ 12
Mg^{2+}, 12	$MgSO_4$	No change	Zr^{4+}, 0.1	$ZrOCl_2$	No change
Ni^{2+}, 10	$Ni(NO_3)_2$	No change	Zr^{4+}, 0.5	$ZrOCl_2$	— 10
Co^{2+}, 10	$Co(NO_3)_2$	No change	Th^{4+}, 0.1	$Th(NO_3)_4$	— 15

* Excess thiourea added to the acid solution before adding the buffer prior to the extraction.

Analysis:

Found: Ti, 21.00; N, 12.25.

Calcd. for $(H_2N.(HON:)C^1C_6H_4{}^2O)_2TiO,TiO_2$: Ti, 21.53; N, 12.56 per cent.

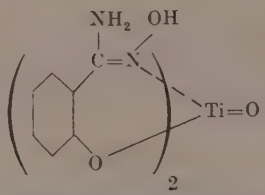
Another sample was prepared by extracting the titanium compound, in presence of a very large excess of salicylamidoxime at p_H 4.9, with iso-butanol and evaporating off the solvent in vacuo over fused calcium chloride.

Analysis:

Found: Ti, 12.96; N, 15.52.

Calcd. for $(H_2N.(HON:)C^1C_6H_4{}^2O)_2TiO$: Ti, 13.11; N, 15.30 per cent.

The following structure has, therefore, been proposed for the colored species:



2

Titanium was determined by igniting a sample to TiO_2, and nitrogen by semi-micro combustion method.

Summary

A spectrophotometric method for determining small quantities of titanium by extraction of the yellow coloured titanium salicylamidoxime complex from an acetate buffer medium (p_H 4.5—7.0) with iso-butanol and measurement of the colour intensity at 400 mμ has been described. Beer's law is obeyed in the entire range of 0.25—15 μg Ti per ml of the solvent. The effect of a large number of foreign anions and cations on the determination of titanium has been described.

Acknowledgement. The author wishes to acknowledge with appreciation his indebtedness to Prof. P. Ray, Professor of Inorganic Chemistry and Director (offg.) of the Indian Association for the Cultivation of Science, for his keen interest and valuable comments.

References

[1] Bandyopadhayay, D.: J. Indian chem. Soc. **33**, 269 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 118 (1957). — [2] Bandyopadhayay, D.: J. Indian chem. Soc. **33**, 276 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 118 (1957). — [3] Bandyopadhayay, D., and P. Ray: J. Indian chem. Soc. **33**, 21 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 117 (1957). — [4] Bandyopadhayay, D., and P. Ray: J. Indian chem. Soc. **33**, 65 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 118 (1957). — [5] Walpole, 1914; cf. Vogel, A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, p. 808, Longmans, Green & Co., London (1939).

Dr. Debabrata Banerjea, Research Officer, Analytical Section of Inorganic Chemistry, Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta-32, India

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Thermochemische Titrationen. J. JORDAN und T. G. ALLEMAN[1] schlagen an Stelle der bisher verwendeten Bezeichnung „thermometrische Titration[2]" den Ausdruck „*Enthalpie-Titration*" vor, da unter kontrollierten experimentellen Bedingungen der Verlauf der Titrationskurve eine Funktion der Enthalpiedifferenzen zwischen Ausgangs- und Endstoffen ist. Sie benützen die Methode, bei der automatisch die Temperaturveränderung in einem adiabatischen System in Abhängigkeit von den zugegebenen Millilitern Maßlösung aufgezeichnet wird, nicht nur zur Analyse, sondern auch für die titrimetrische Bestimmung von Reaktionsenthalpien ΔH in verdünnten wäßrigen Lösungen: $\Delta H = \Delta T \cdot Q/N_m$. ΔT ist die Temperaturveränderung, die der Bildung von N_m Molen Reaktionsprodukt entspricht; Q ist eine „enthalpimetrische Zellkonstante", deren Wert durch Eichung ermittelt wird. Ist $\Delta H°$ für eine Reaktion bekannt, so kann man, genügend verdünnte Lösungen und damit $\Delta H \approx \Delta H°$ vorausgesetzt, umgekehrt mit Hilfe der oben angeführten Gleichung, mittels ΔT und Q die Zahl der Mole N_m berechnen. Auf diese Weise lassen sich quantitative Bestimmungen durchführen, ohne daß die Konzentration der Maßlösung bekannt ist. Die Genauigkeit liegt im mmol-Konzentrationsbereich innerhalb von 5%. Die quantitative Analyse ist bis zu Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-4}$ m möglich, wobei mit gestellter Maßlösung eine Genauigkeit von besser als 3% erreicht wird; für 10^{-2} m Lösungen liegt sie innerhalb von 1%. Untersucht wird die Titration zweiwertiger Kationen (*Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel, Calcium, Zink, Kobalt* und *Magnesium*) *mit Äthylendiamintetraacetat* (ÄDTA). — Auch die *Analyse von Gemischen* ist möglich. So lassen sich auf Grund des verschiedenen Vorzeichens der Chelationsenthalpien *Calcium und Magnesium* (je mmol) mit 1 m Maßlösung auf 0,4 bzw. 2% genau titrieren (mit Eriochromschwarz T als Indicator erhält man nur die Summe). — *Experimentelles.* An der von H. W. LINDE, L. B. ROGERS und D. N. HUME[2] empfohlenen Apparatur werden einige Verfeinerungen vorgenommen, wodurch die Empfindlichkeit in der Temperaturanzeige um den Faktor 30 verbessert werden konnte. Probe- und Maßlösung läßt man 15—20 min bei 24—26° C angleichen (Temperaturdifferenzen von ± 0,3° C sind ohne Einfluß) und titriert 25 ml Probelösung mit etwa 100 mal konzentrierterer Maßlösung (ÄDTA-Tetranatriumsalz, hergestellt aus Dinatriumsalz durch Zugabe der berechneten Menge von carbonatfreiem NaOH). NELLY KONOPIK

Die Bestimmung des Reinheitsgrades, besonders organischer Verbindungen durch Aufnahme der *Abkühlungskurven* bespricht K. L. NELSON[3]. Die einfache Apparatur besteht aus einem evakuierbaren Kolben, Thermoelement (Kupfer-Konstantan), Millivoltmeter und Rührer. Graphisch aufgetragen wird $Z\text{-}Z_F/E\text{-}E_F$ gegen $Z\text{-}Z_F$. — Z bedeutet die Zeit, E die EMK in Millivolt. (Z, E) ist der gemessene Punkt auf der Abkühlungskurve, (Z_F, E_F) ist ein angenommener Bezugspunkt in dem Gleichgewichtsabschnitt der Abkühlungskurve. Wegen der Einzelheiten des Verfahren sei auf die Originalarbeit verwiesen. G. DENK

---

[1] Analyt. Chemistry **29**, 9—13 (1957). State Univ., University Park, Pa. (USA).

[2] LINDE, H. W., L. B. ROGERS and D. N. HUME: Analyt. Chemistry **25**, 404 (1953); vgl. diese Z. **142**, 65 (1954).

[3] Analyt. Chemistry **29**, 512—518 (1957). Wayne Univ., Detroit (USA).

Als vielseitiges Lösungsmittel für potentiometrische Neutralisationsreaktionen empfehlen D. B. Bruss und G. E. A. Wyld[1] *Methylisobutylketon(I)*. Es besitzt nicht nur ein ausgezeichnetes Auflösungsvermögen für Gemische starker, schwacher und sehr schwacher Säuren, sondern erlaubt auch die Unterscheidung zwischen starken und schwächeren N-haltigen Basen. Während Acetonitril schwache und sehr schwache Säuren zu differenzieren gestattet und man mit Methyläthylketon Perchlor- und Salzsäure ausgezeichnet trennen kann, vereinigt I die Eigenschaften beider. Untersucht wurden: *Perchlorsäure(II)—Salzsäure(III)*, in Gemischen von 1 Teil : 10 Teilen und umgekehrt. Die Titrationskurve von *Schwefelsäure(IV)* weist zwei Potentialsprünge auf, die quantitativ den beiden Dissoziationskonstanten entsprechen. Ein Gemisch von II und IV liefert drei getrennte Inflexionsstellen. *Salpetersäure* kann von II, nicht aber von III unterschieden werden. *Phenolische Verbindungen* geben gut ausgeprägte Titrationskurven [2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan z. B. zeigt zwei Potentialsprünge]. Eine Reihe von Kresolen und Phenolen wird einzeln sowie im Gemisch mit stärkeren Säuren titriert. So weist eine Mischung von II, III, *Salicyl-* und *Essigsäure* sowie *Phenol(V)* fünf deutlich getrennte Potentialsprünge in der angeführten Reihenfolge auf. In Mischungen von V und *Benzoesäure(VI)* ist die Phenolkurve noch bei einem Verhältnis 1 Teil V zu 10 Teilen VI gut ausgebildet. Auch Harze niederen Molekulargewichtes lassen sich auf diese Weise bestimmen. — Titriert man ein *Piperidin-Pyridin*-Gemisch in Chlorbenzol, so bestimmt man nur die stärker basische Komponente, während man in Eisessig die Summe beider Basen erhält. In I gelingt die Trennung bei Titration mit 0,1 n Perchlorsäurelösung in Dioxan. Die Methode ist z. B. für die Bestimmung von basischem Gesamt-Stickstoff in Schweröl-fraktionen geeignet. — *Ausführung.* Als Lösungsmittel wird ein Produkt der Shell Chemical Corp. verwendet (kleine Mengen saurer Verunreinigungen werden mittels aktiviertem Aluminiumoxyd entfernt), als Maßlösung dient 0,2 n Tetrabutylammoniumhydroxyd in Isopropanol[2]. Indicatorelektrode ist eine Glaselektrode, Bezugselektrode entweder ein in die Maßlösung tauchender Pt-Draht oder die gesättigte Kalomelelektrode. Die meisten Titrationen werden mit einem Precision Dual A. C. Titrometer ausgeführt; die Bestimmung der N-haltigen Basen erfolgt mit einem Precision-Dow Recordomatic Titrator. Etwa 20 ml Lösung mit 0,05—0,1 mÄqu. Säure oder Base werden titriert.

Nelly Konopik

Metallfällungen mit Mono- und Diphenylarsinsäure. R. Pietsch[3] befaßt sich mit den Unterschieden von Mono- und Diphenylarsinsäure bei der Fällung von Metallionen. Die Ionen Be^{2+}, Al^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, Cr^{3+}, UO_2^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{+}, In^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+} und Bi^{3+} geben mit beiden Säuren quantitative Fällungen, Mg^{2+}, Co^{2+}, Hg^{2+} und Pb^{2+} nur mit der Mono- und V^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+} und Pd^{2+} nur mit der Diphenylarsinsäure. Verwendet werden 0,02 m wäßrige Lösungen der Reagentien, die in 15fachem Überschuß zugegeben werden. Die Diphenylarsinsäure wird nach H. Bart[4] dargestellt. Die Farbe der Niederschläge entspricht meist der des Metallions. Die pH-Werte, bei denen die Fällungen beginnen, schwanken zwischen 1 und 8. Sie liegen bei einer Reihe von Metallen bei der Diphenylarsinsäure höher, bei einigen anderen Kationen niedriger als bei der Monosäure.

G. Denk

---

[1] Analyt. Chemistry **29**, 232—235 (1957). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA).

[2] Harlow, G. A., C. M. Noble and G. E. A. Wyld: Analyt. Chemistry **28**, 787 (1956); vgl. diese Z. **155**, 280 (1957).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 161—166. Univ. Graz.

[4] Liebigs Ann. Chem. **429**, 100 (1922).

Über die Synthese von Dithizonderivaten und deren Anwendung in der analytischen Chemie berichten S. Takei und K. Shibuya[1]. *p,p'-Dimethyldithizon* zeigt eine geringere Acidität als Dithizon; eine Lösung von p,p'-Dimethyldithizon in Tetrachlorkohlenstoff hat Absorptionsmaxima bei 456 mμ (450 mμ) und 628 mμ (620 mμ). Der (mit 10^{-3} multiplizierte) molare Extinktionskoeffizient $E \cdot 10^{-3}$ bei 628 mμ (620 mμ) ist 46,4 (34,6). Nachstehend sind die Wellenlängen maximaler Absorption und die bei diesen Wellenlängen erhaltenen molaren Extinktionskoeffizienten einiger p,p'-Dimethyldithizonate in ClC_4-Lösung angegeben: $Zn^{2+}\lambda_{max}$ 546 mμ (540 mμ), $\varepsilon \cdot 10^{-3} = 98{,}4$ (92,6); $Cd^{2+}\lambda_{max}$ 530 mμ (518 mμ), $\varepsilon \cdot 10^{-3} = 99{,}3$ (84,2); $Pb^{2+}\lambda_{max}$ 530 mμ (520 mμ), $\varepsilon \cdot 10^{-3} = 69{,}7$ (68,6); $Hg^{2+}\lambda_{max}$ 502 mμ (490 mμ), $\varepsilon \cdot 10^{-3} = 80{,}3$ (70). Die in Klammern angegebenen Werte entsprechen den jeweiligen Werten von Dithizon und seinen Verbindungen. Die Metallkomplexe von p,p'-Dimethyldithizon sind bei gleichem p_H-Wert unbeständiger als die Dithizonate.
K. Machner

Für die Oxaldihydroxamsäure, die nach S. H. Dar und A. K. Das Gupta[2] als *Reagens zur Fällung von Calcium und zur colorimetrischen Bestimmung von Eisen(III)* dienen kann, haben D. Monnier und C. Jegge[3] einige physikalisch-chemische Eigenschaften bestimmt. Die Säure-Baskonstanten ergeben sich mittels p_H-Metrie zu $K_1 = 1{,}08 \cdot 10^{-7}$ und $K_2 = 1{,}01 \cdot 10^{-9}$. Für das Löslichkeitsprodukt des Calciumsalzes wird durch Leitfähigkeitsmessung der Wert $L = 1{,}8 \cdot 10^{-8}$ bei 25° C gefunden. In perchlorsaurer Lösung existieren 2 Komplexe mit Eisen(III), von denen der eine (orangefarbene) auf 1 Fe 1 Mol der Säure enthält und die Stabilitätskonstante $K_c = 3{,}6 \cdot 10^{-4}$ besitzt, während für den violetten Komplex (bei Eisenüberschuß) mit 2 Fe auf 1 Mol Säure $K_c = 5{,}3 \cdot 10^{-8}$ ist. Für beide Komplexe werden Konstitutionsformeln vorgeschlagen. Auch für die feste Oxaldihydroxamsäure ergibt sich aus dem IR-Spektrum eine wahrscheinliche Konstitutionsformel. A. Kurtenacker

Ringofenverfahren von H. Weisz[4]. L. Serrano-Berges[5] beschreibt ausführlich das Ringofenverfahren und eine Anwendung in der qualitativen Analyse zur Trennung von Metallionen. Irmgard Peitzer

H. Weisz[6] verwendet seine Ringofentechnik zur *Bestimmung der Verunreinigungen des Filterpapiers.* Man konzentriert mit 0,02 m Salzsäure die Schwermetalle in der Ringzone und weist z. B. Eisen mit Hexacyanoferrat(II), andere Schwermetalle mit Ammoniumsulfid nach. Die einzelnen Schwermetalle erfaßt man dann mit spezifischen Reagentien. Das im Papier enthaltene Chlorid kann auf folgendem Wege nachgewiesen werden: Man wäscht mit dest. Wasser in die Ringzone, trocknet, badet das Papier in Silbernitratlösung, wäscht mit Wasser und macht mit Ammoniumsulfidlösung als Silbersulfid sichtbar. Diese Methode läßt sich auch zur Reinigung des Papiers für spezielle Zwecke verwenden. K. Brodersen

Chronopotentiometrische Analyse in geschmolzenem Lithiumchlorid-Kaliumchlorid. Nach H. A. Laitinen und W. S. Ferguson[7] eignet sich die Chrono-

[1] Jap. Analyst **5**, 695—701 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.). Faculty of Engng., Tohoku Univ. (Japan).

[2] J. sci. ind. Research **11** B, 520 (1952).

[3] Helv. chim. Acta **40**, 513—526 (1957). Univ. Genf (Schweiz).

[4] Weisz, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 140, 376, 460, 785; **1956**, 667, 1856; vgl. diese Z. **145**, 31, 32 (1955); **148**, 146 (1955/56); **155**, 43 (1957); **158**, 35 (1957).

[5] Inform. Quím. analít. **11**, 13—18 (1957).

[6] Analyst **82**, 132—133 (1957). Techn. Hochsch. Wien (Österreich).

[7] Analyt. Chemistry **29**, 4—9 (1957). Univ. Urbana, Ill. (USA).

potentiometrie[1] für die direkte Analyse in geschmolzenen Systemen bei hohen Temperaturen. Im Vergleich zur Potentiometrie erlaubt die Methode die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Bestandteile einer Mischung. Gegenüber der Polarographie hat sie den Vorteil, daß der Transport des Depolarisators zur Elektrode unter den angewandten Bedingungen nur durch lineare Diffusion erfolgt (also nicht durch Konvektion gestört wird) und daß feste Elektrolyseprodukte wegen der geringen Menge ohne Einfluß sind. Die Methode besteht darin, daß man einen Depolarisator (z. B. Cadmium) in einem Grundelektrolyt (im vorliegenden Falle die Salzschmelze) ohne Rühren bei konstantem Strom elektrolysiert und das Potential einer Indicatorelektrode im Verlauf der Elektrolyse verfolgt. Sobald sich die Konzentration des Depolarisators an der Elektrodenoberfläche dem Werte Null nähert, ändert sich das Potential der Indicatorelektrode sehr schnell. Die Elektrolysezeit, die benötigt wird, um den Potentialwechsel hervorzurufen, ist ein Maß für die Konzentration des Depolarisators in der Lösung und wird Übergangszeit genannt (Größenordnung: einige Sekunden). Untersucht werden etwa 2—80 mmol Lösungen der Chloride von *Wismut(III)*, *Cadmium(II)*, *Silber(I) und Kupfer(I)* in einer eutektischen Mischung von Lithiumchlorid-Kaliumchlorid als Grundelektrolyt bei 450° C, sowie die *Gemische Wismut(III)-Silber(I)* und *Wismut(III)-Kupfer(I)*. Als Indicatorelektrode dienen verschiedene Pt-Mikroelektroden, als Bezugselektrode wird ein Pt-Blech, im Gleichgewicht mit einer 1 m-Lösung von Pt^{II} in der angeführten Salzschmelze verwendet. Die Genauigkeit der beschriebenen Methode liegt innerhalb von $\pm 2{,}6\%$. Nelly Konopik

Ein Extrapolationsverfahren für die photometrische Titration schwacher Basen in wäßriger und nichtwäßriger Lösung entwickeln C. Rehm und T. Higuchi[2] im Anschluß an frühere Untersuchungen[3]. Versetzt man die zu titrierende Base mit einem kleinen Überschuß an Standardsäure, so gilt die Beziehung $X—S = KV \cdot [IH^+]/[I]$, wenn X die Menge der zugesetzten Säure, S das der Base genau äquivalente Volumen der Standardsäure, IH^+ und I die Indicatorsäure und -base und V das Lösungsvolumen bedeuten (vgl. [3]). Trägt man $[IH^+]/[I]$ gegen X auf, so ergibt sich eine Gerade, deren Verlängerung die X-Achse bei S schneidet. Zur Ausführung der Bestimmungen verfährt man wie früher[3] beschrieben. Die $[IH^+]/[I]$-Werte sind auch gleich $[A—A_b]\,[A_s—A]$, wenn mit A_b und A_s die Absorptionen der reinen Indicatorbase bzw. -säure und mit A die während der Titration gemessenen Absorptionen bezeichnet werden. A_b wird zu Beginn der Titration vor Säurezusatz, A_s wird nach Zusatz eines großen Säureüberschusses gemessen. Man photometriert stets bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums der Indicatorsäure. Man beginnt während der Titration mit der Aufnahme der A-Werte, wenn der Äquivalenzpunkt bereits um ein Geringes überschritten ist. Bei Titrationen in wäßrigen Lösungen ergeben sich nach dem Extrapolationsverfahren genaue Werte für Basen mit pK_b-Werten von 9 oder kleiner bei der Titration mit 0,5—2,0 n Lösungen starker Säuren und bei Verwendung von Indicatoren mit pK_I-Werten 1,5—2,0. Als Beispiele werden angeführt die Titrationen von *Anilin*, *Natriumacetat*, *Natriumbenzoat* oder *Pyridin* mit 1,3 n Salzsäure und Metanilgelb als Indicator (Messungen bei 530 mμ), wobei die Analysenfehler nur wenige Zehntel Prozente betragen. Weniger genaue Werte (Fehler etwa $\pm 2\%$) ergeben sich unter den gleichen Umständen für

[1] Delahay, P., and G. Mamantov: Analyt. Chemistry **27**, 478 (1955); Reilley, C. N., G. W. Everett and R. H. Johns: Analyt. Chemistry **27**, 483 (1955); vgl. diese Z. **150**, 204 (1956).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 367—369 (1957); Univ. Madison, Wis. (USA).

[3] Higuchi, T., C. Rehm und Ch. Barnstein: Analyt. Chemistry **28**, 1506 (1956); vgl. diese Z. **158**, 36 (1957).

Natriumcitrat oder *Glycin*. Bei Titrationen in wasserfreier Essigsäure mit 0,1 n Perchlorsäure und Sudan III als Indicator (Messungen bei 615 mμ) werden auf etwa 0,1% genaue Resultate erhalten für *Harnstoff* und *Antipyrin*, mit Fehlern von etwa ± 2% ist für *N-Methylpyrrolidon* zu rechnen. H. Pohl

Komplexometrische Titrationen zweiwertiger Metalle im Anschluß an eine Kupferronabtrennung der störenden drei- oder vierwertigen Metalle werden von J. S. Fritz, M. J. Richard und A. S. Bystroff[1] beschrieben. Die höherwertigen Ionen von Fe, Th, Zr, Ti, Sn, Bi werden als Kupferronate bei p_H 0,3—1,0, meist in salzsaurer Lösung, durch einmalige Extraktion mit einer Mischung aus Benzol und Isoamylalkohol (1 : 1) quantitativ extrahiert. Die Abtrennung von Al, Cu und Seltenen Erden ist unvollständig. Die Mitextraktion von 2wertigen Ionen beträgt nur einige ppm. In der zurückbleibenden klaren wäßrigen Lösung können *Mg, Ca, Mn, Zn, Cd, Pb, Co und Ni* komplexometrisch bestimmt werden. Der maximale Fehler beträgt 1%. — *Arbeitsweise.* Man stellt eine wäßrige Lösung, die 0,1—0,5 Mole der 2wertigen Metallionen enthält, mit Salzsäure auf p_H 0,3—0,8 ein und versetzt im Schütteltrichter mit 15 ml der Benzol-Isoamylalkoholmischung (1 : 1) für je 0,25 m Mole extrahierbares Metall, (15 ml als kleinste angewendete Menge). Nach Zugabe von 4 ml 0,3 m Kupferronlösung für je 0,25m Mole extrahierbares Metall schüttelt man 45 sec, wartet die Trennung der Schichten ab (notfalls nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol), läßt die wäßrige Schicht ab und wäscht die organische Schicht 2—3mal mit je 10 ml Wasser. Bei Gegenwart von Blei erhitzt man bei p_H 0,5 auf 70° C und wäscht mit heißem Wasser, um $PbCl_2$ in Lösung zu halten. Dann titriert man die vereinigten wäßrigen Anteile mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bei p_H 10 in einem Gesamtvolumen von 100 ml, für Mg, Zn, Pb, Mn, Cd und Co unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator (klar blauer Endpunkt), für Ca und Ni unter Verwendung von Metallphthalein[2] als Indicator. Bei der Titration von Pb versetzt man mit Tartrat, um eine Fällung unlöslicher Pb-Salze zu verhindern, bei der Titration von Mn mit 0,1 g Ascorbinsäure und bei der Titration des Cd mit 1 ml 0,1 n Zn-Lösung, das man gemeinsam mit Cd titriert. Zur Titration des Ni und Co versetzt man mit überschüssiger 0,05 m ÄDTA-Lösung und titriert den Überschuß beim Ni mit 0,05 m $Ca(NO_3)_2$-Lösung und beim Co mit 0,05 m $ZnCl_2$-Lösung zurück. Hildegard Pluskal

Verbesserung des jodometrischen Endpunktes bei Gegenwart von Chrom(III). Um bei jodometrischen Titrationen mit Dichromat die Luftoxydation von Jodionen, die durch Cr^{3+}-Ionen katalysiert wird, zu vermeiden, empfehlen A. Viswanathan und S. Gireesan[3] folgende Arbeitsweise zur Einstellung von Thiosulfatlösungen mit Dichromat. Die Mischung aus Dichromat und KJ-Lösung wird mit 10 ml 4 n Schwefelsäure angesäuert, nach vollständiger Reduktion im Dunkeln mit 10 ml 20%iger Weinsäurelösung versetzt und dann mit Thiosulfatlösung titriert. Nach Erreichung des Äquivalenzpunktes ist die Lösung auch nach 1 Std noch farblos. Glycerin, Citronensäure und Mannit haben die gleiche Wirkung.
G. Denk

Über Titrationen unter Verwendung von Vanadium(II)-salzlösungen als Maßflüssigkeit haben C. M. Ellis und A. I. Vogel[4] eingehende Untersuchungen angestellt. Es wird über die maßanalytische *Bestimmung von Nitrat, Hydroxylamin,*

[1] Analyt. Chemistry **29**, 577—579 (1957). State Coll., Ames, Iowa (USA).

[2] Anderegg, G., H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach: Helv. chim. Acta **37**, 120 (1954); vgl. diese Z. **143**, 297 (1954); Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration, S. 33. Stuttgart: F. Enke 1955.

[3] J. chem. Educat. **34**, 154 (1957). Loyola College, Madras (Indien).

[4] Analyst **81**, 693—703 (1956). Woolwich Polytechnic London, S. E. (England).

2-Nitro-m-xylol, Nitroguanidin sowie Azobenzol berichtet. Die Vanadium(II)-maßlösung wird unter Ausschluß von Luftsauerstoff in dem 1 Litergefäß A der Apparatur (Abb. 1) durch Reduktion von Ammoniummetavanadat oder Vanadylchlorid mit 500 g amalgamiertem Zink hergestellt. Die Waschflasche B ist mit angesäuerter Vanadium(II)-sulfatlösung beschickt, um Sauerstoffspuren aus dem Wasserstoff zu entfernen. Die Titrationen erfolgen im Stickstoffstrom in Pyrexglaskolben, die mit Öffnungen für die Gaszu- und -ableitung, das Einführen der Bürettenspitzen, Thermometer und gegebenenfalls der Elektroden (für potentiometrische Titrationen) versehen sind. — *Arbeitsweise.* Die *Titerstellung der Vanadium(II)-maßlösungen* ist täglich nach einer der folgenden Methoden durchzuführen. a) Nachdem alle Luft aus dem Kolben durch N_2 verdrängt ist, wird eine gemessene überschüssige Menge 0,1 n KJO_3-Lösung (mindestens 20% Überschuß) vorgelegt. Man fügt 100 ml 0,5—1 n Schwefelsäure und anschließend sofort eine gemessene Menge der Vanadium(II)-salzlösung hinzu, verstöpselt den Kolben, läßt das Reaktionsgemisch 30 sec stehen, gibt 2 g Kaliumjodid zu, verdünnt mit Wasser auf 200 ml und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung unter Verwendung von Stärke als Indicator. b) Die vorgelegte Vanadium(II)-salzlösung wird mit 2—3 Tr. 0,2%iger Phenosafraninlösung versetzt und mit 0,1 n schwefelsaurer 0,1 n Eisen(III)-ammoniumsulfat- bzw. 0,2 n salzsaurer 0,1 n Eisen(III)-chloridlösung bis zum Farbumschlag des Indicators titriert. Zur Einstellung der V^{II}-Lösung eignen sich auch Permanganat (bei 60—70°C), Cer(IV)-sulfat oder Dichromat (N-Phenylanthranilsäure als Indicator). Alle Titrationen können auch potentiometrisch durchgeführt werden. — *Zur Bestimmung von Nitrat oder Hydroxylamin* werden 25 ml einer etwa 0,01 m Lösung mit 5 n Schwefelsäure versetzt, bis eine 1—2 n schwefelsaure Lösung erhalten wird. Man leitet Stickstoff ein, erhitzt auf 60—70°C, fügt eine gemessene Menge 0,1 m Vanadium(II)-sulfatlösung im Überschuß hinzu, steigert die Temperatur 2–3 min (bei NH_2OH mindestens 5 min) auf 95—100°C, kühlt auf Raumtemperatur ab, gibt 2 Tr. 0,2%ige wäßrige Phenosafraninlösung zu und titriert die überschüssige V^{II}-Salzlösung mit 0,1 n Eisen(III)-lösung bis zum Farbumschlag des Indicators. — *Zur Bestimmung von 2-Nitro-m-xylol* wird der Titrationskolben mit 10 ml 2,5 m Natriumacetatlösung und 1 ml Eisessig beschickt. Man verdrängt den Luftsauerstoff durch Einleiten (10 min) von Stickstoff, fügt erst 10 ml der 0,01 bis 0,02 m äthanolischen Probelösung, danach 25 ml 0,1 n Vanadium(II)-sulfatlösung hinzu, läßt das Reaktionsgemisch verschlossen 5 min stehen, verdünnt mit 10 ml 6 n Schwefelsäure und titriert wie oben mit 0,1 n Eisen(III)-lösung zurück. 1 ml 0,1 n Vanadium(II)-salzlösung entspricht 2,549 mg 2-Nitro-m-xylol. *Die Bestimmung von Nitroguanidin* wird ähnlich durchgeführt. Es wird jedoch erst die überschüssige V^{II}-Salzlösung und dann die Probe (25 ml einer 0,01—0,02 m Lösung von Nitro-

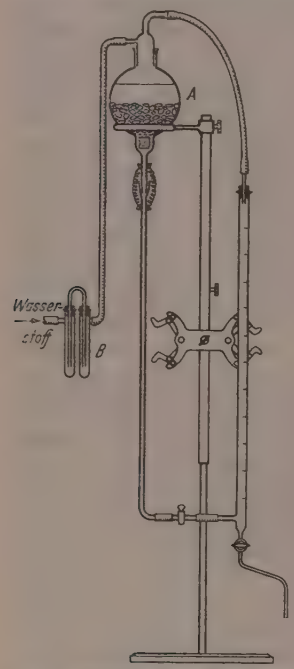


Abb. 1. Apparatur zur Herstellung und Aufbewahrung von Vanadium(II)-maßlösung nach ELLIS und VOGEL

guanidin in 10%iger Essigsäure) hinzugefügt. 1 ml 0,1 n Maßlösung entspricht 1,735 mg Nitroguanidin. *Zur Bestimmung von Azobenzol* werden 0,1—0,2 g der Probe in Äthanol gelöst (5—10 ml Äthanol/0,1 g Azobenzol). Man verdrängt die Luft aus dem Kolben und fügt dann unter Schütteln tropfenweise 5 ml konz. Salzsäure hinzu. Anschließend läßt man unter ständigem Rühren langsam 0,1 n Vanadium(II)-chloridlösung zufließen, bis die Gelbfärbung fast völlig verblichen ist, gibt 2 Tr. 0,2%ige wäßrige Phenosafraninlösung zu und setzt die Titration langsam fort, bis der Indicator von Rotviolett nach Apfelgrün umschlägt. 1 ml 0,1 n Maßlösung entspricht 9,111 mg Azobenzol. (Durch Azobenzol, Nitroverbindungen sowie NH_2OH wird Vanadium zur 3wertigen Stufe oxydiert, KJO_3 oder Fe^{III} oxydieren zur 4wertigen Stufe, MnO_4^-, Ce^{4+}, $Cr_2O_7^{2-}$ zur 5wertigen Stufe). — Bei allen Titrationen wird unter den gleichen Bedingungen eine Blindwertbestimmung durchgeführt. Die verwendeten Reagenslösungen sollen durch entsprechende Behandlung vom Luftsauerstoff befreit werden. Da die Titrationsergebnisse bei der Bestimmung von 2-Nitro-m-xylol und Nitroguanidin stets über den erwarteten Werten liegen, werden Korrekturfaktoren angewendet (0,9964 für 2-Nitro-m-xylol, 0,9941 für Nitroguanidin). K. Machner

Nachweisreaktionen mittels gekoppelter Katalyse. T. Braun[1] teilt seine Beobachtung mit, daß der von L. Szebellédy und M. Bártfay[2] angegebene Mangannachweis mit Perjodatlösung und Paraphenetidin bedeutend empfindlicher wird, wenn man ihn mit technischem und nicht mit chem. reinem Paraphenetidin durchführt. Das technische Produkt unterscheidet sich durch seinen Eisengehalt von dem chem. reinen Präparat. Während nach Szebellédy und Bártfay[2] die Nachweisgrenze bei 10^{-3} μg Mn in 5 ml Lösung liegt, können nach Braun[1] mit dem eisenhaltigen Paraphenetidin noch 10^{-6} μg Mn in 5 ml Lösung an der auftretenden violettroten Färbung erkannt werden. Verf. entwickelt ein Reaktionsschema zur Erklärung der durch Eisen(III) gesteigerten Katalysewirkung des Mangans. Er schlägt für diese doppelte Katalysewirkung die Bezeichnung „gekoppelte Katalyse" vor. — Die gekoppelte Katalyse kann auch zu einem empfindlichen *Nachweis von Silber* dienen: Man versetzt 1 ml der zu prüfenden Lösung mit 1 ml Mangansulfatlösung (10^{-2} μg Mn/ml), 1 ml 0,1%iger Paraphenetidinchlorhydratlösung, 1 ml 2%iger Kaliumpersulfatlösung und ergänzt mit Wasser auf 5 ml. Je nach der anwesenden Silbermenge treten verschiedene Nuancen von Rotbraunfärbung auf. Eine parallel angesetzte Blindprobe muß farblos bleiben. Die Empfindlichkeitsgrenze des Nachweises beträgt 10^{-5} μg Ag in 5 ml Lösung. Bei diesem Nachweis sind Mangan und Silber die gemeinsam wirkenden Katalysatoren. A. Kurtenacker

Zur Bestimmung von Korrosionsprodukten und Zusätzen in der Uransalzlösung von homogenen Reaktoren eignen sich nach A. D. Horton, P. F. Thomason und M. T. Kelley[3] Ionenaustauscherverfahren, die wegen ihrer einfachen Handhabung anderen Verfahren für die Fernkontrolle vorzuziehen sind. Der Durchlauf wird zur polarographischen Endbestimmung in einer Vorrichtung gemäß Abb. 1 (S. 136) sofort eingedampft und dann mit dem entsprechenden Hilfselektrolyten versetzt. Die Anordnung der polarographischen Zellen ist im Original abgebildet. Die Trennungen mittels der Austauscher und die Bestimmungen der einzelnen Metalle gehen auf bekannte Verfahren zurück und sind in Tabellen aufgeführt. Wegen der radioaktiven Strahlung müssen alle Handgriffe mit Manipulatoren (master-slave) hinter

[1] Revista Chim. (Bucureşti) 8, 43—44 (1957) [Rumänisch].
[2] Diese Z. **106**, 408 (1936).
[3] Analyt. Chemistry **29**, 388—391 (1957). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

Schutzwänden ausgeführt werden. Es lassen sich bestimmen (μg/ml): Aluminium (5), Nickel (10), Kobalt (10), Chrom (10), Eisen (20), Mangan (10), Zirkonium (10) und Kupfer (5). Unter Verwendung von 0,1—1 ml der „Brennstoff"-Lösung betragen die Fehler etwa $\pm$ 1—3%. R. Klement

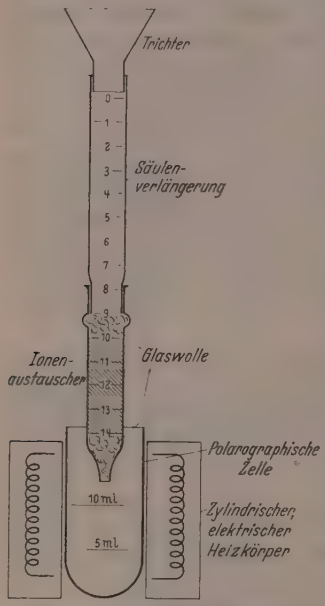


Abb. 1. Apparat für fernkontrollierte Trennung und Sammlung von Korrosionsprodukten im „Brennstoff" von homogenen Reaktoren nach Horton und Mitarb.

Bestimmung der totalen absoluten Aktivität von kleinen radioaktiven Präparaten auf Filterpapier. P. T. Wagner, L. R. Pollack und C. G. Donahoe jr.[1] leiten unter der Annahme, daß die Verteilung im Filterpapier exponentiell von der Oberfläche her abnimmt, eine Korrektionsgleichung für die Absorption der Strahlung im Filter ab. ($-\mathrm{d}c/\mathrm{d}l = kc$). Mit einer bekannten Verteilungskonstanten k kann aus dem Verhältnis der auf den beiden Seiten des Filters gemessenen Aktivitäten die tatsächliche Aktivität berechnet werden. Für den Fall, daß k groß ist (der Niederschlag wird in einer dünnen Schicht auf dem Filter festgehalten), leiten die Autoren eine vereinfachte Gleichung ab. An Hand von einigen konstruierten Beispielen wird die Anwendung der Gleichungen gezeigt. Die Selbstabsorption einer endlich dicken Schicht auf dem Filter muß nach den bereits bekannten Methoden berücksichtigt werden. (z. B.[2]). H. Münzel

Gerät zur Differential-Thermoanalyse. P. D. Garn und S. S. Flaschen[3] haben ein Gerät entwickelt, das insbesondere zur Ermittlung von Umwandlungs- und Zersetzungstemperaturen, zur Identifizierung und vergleichenden Qualitätsprüfung mineralischer Rohstoffe und auch zur Ermittlung einfacher Zustandsdiagramme benutzt werden kann. Das Gerät, dessen Konstruktionseinzelheiten im einzelnen beschrieben werden, besteht im wesentlichen aus 1. einem horizontal auf Schienen beweglichen Röhrenofen mit Pt-Heizwicklung auf Korundrohr, 2. einer Programmsteuerung für Heizung und Abkühlung (10°C/min bzw. 0,5°C/min) mit Endtemperatur zwischen 20 und 1500°C, 3. einem feststehenden Probenhalter. In den Probenhalter wird ein zylindrischer Platinblock (20 mm ⌀ mal 15 mm) mit vier symmetrisch angeordneten vertikalen Bohrungen (5 mm ⌀ × 10 mm) zur Aufnahme von Meßgut und Vergleichssubstanz eingesetzt. Außerdem werden in diesen Block ein Pt/Pt-Rh-Thermoelement (als Temperaturfühler und Signalgeber für den Heizungsregler) und ein Differentialthermoelement Pt-Rh/Pt/Pt-Rh oder Pt-Rh/Pd-Au/Pt-Rh, je nach der geforderten Empfindlichkeit — zur Messung der Temperaturdifferenzen zwischen Meßgut und Vergleichssubstanz eingesetzt. Die

[1] Analyt. Chemistry **29**, 405—408 (1957). Industrial Lab., Mare Island Naval Shipyard, Vallejo, Calif. (USA).

[2] Suttle, jr., A. D., u. W. F. Libby: Analyt. Chemistry **27**, 921 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **29**, 271—275 (1957). Bell Telephone Labs., Inc., Murray Hill, N. J. (USA).

Thermokraftdifferenzen werden nach entsprechender Verstärkung als Funktion der Ofentemperatur registriert. — Nach Beschickung des Probenhalters mit Meß- und Vergleichsgut wird der Ofen eingeschoben und das vorgegebene Heizprogramm durchfahren. — An Testproben (Kaliumsulfat und Quarz) wurden die Temperaturen der α-β-Umwandlung in befriedigender Übereinstimmung mit Literaturwerten gemessen. Genauigkeit und Empfindlichkeit hängen von der Homogenität der Temperaturverteilung im Probenhalter und von dessen Wärmeleitfähigkeit ab. — Als Anwendungsbeispiele führen die Verff. Differentialthermoanalysen von Magnesiumcarbonat, Talk und Kaliummalcat verschiedener Provenienz an, deren Ergebnisse Rückschlüsse hinsichtlich der Herkunft und Vorgeschichte zulassen. Als weiteres Beispiel ist die Ermittlung des Zustandsdiagrammes für das Mischkristallsystem Kaliumniobat-Kaliumtantalat angeführt. G. Bergmann

Ein einfaches Zentrifugieraggregat zur Herstellung von festen radioaktiven Präparaten durch Filtration beschreiben F. Bronner und N. A. Jernberg[1]. Es besteht aus einer Zentrifuge, in die eine Al-Hülle eingehängt und dann ein Filtereinsatz eingeschoben werden kann. Als Filterplatte dient eine Scheibe aus gesintertem Metall. Eine detaillierte Konstruktionsbeschreibung ist im Original enthalten. Der Apparat wurde zur Filtration von markierten Ca-Oxalat- und $BaSO_4$-Niederschlägen benutzt. H. Münzel

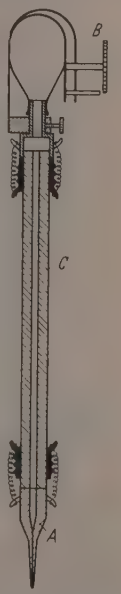


Abb. 2. Anordnung zum Füllen von Capillarküvetten nach Koch

Capillarküvetten, die nach dem Prinzip der Polarimeterrohre gebaut sind, also an beiden Enden mittels fest anzuschraubender planparalleler Platten verschlossen werden, lassen sich mit Hilfe der in Abb. 2 gezeigten, von O. G. Koch[2] vorgeschlagenen Anordnung zuverlässig blasenfrei füllen. Die zu photometrierende Lösung wird durch die mittels Haken und Federn am unteren Capillarende befestigte Füllspitze *A* (kein Fett verwenden!) mit Hilfe der am oberen Rohrende angebrachten Membranpumpe *B* in die Capillarküvette *C* eingesaugt. Danach dreht man die Anordnung um 180°, entfernt die Spitze, drückt die Flüssigkeit ein wenig zurück und bringt die eine Verschlußplatte an. Dann dreht man wieder um 180°, nimmt die Membranpumpe ab und setzt die zweite Verschlußplatte auf. Beim Füllen befestigt man die Küvette zweckmäßig an einer Stativklemme mit Drehmuffe oder Kugelgelenk. Es ist vorteilhaft, die Stirnflächen der Küvetten mit einem Siliconüberzug zu hydrophobieren, z. B. durch Behandeln mit einer Chlorsilanlösung. H. Specker

Wasserstoff-Stickstoff-Coulometer. J. A. Page und J. J. Lingane[3] beschreiben Messungen an einem Wasserstoff-Stickstoff-Coulometer, das entgegen dem Knallgascoulometer auch bei kleinen Stromdichten unter 20 mA/cm² fehlerfrei arbeitet, also nicht durch Nebenreaktionen verminderte Stromausbeuten anzeigt. Elektro-

[1] Analyt. Chemistry **29**, 462 (1957). Rockefeller Inst. Med. Res., New York, N. Y.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 30—34. Neunkircher Eisenwerk A.G., Neunkirchen/Saar.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 175—179 (1957). Univ. Toronto (Canada) und Harvard Univ., Cambridge, Mass. (USA).

lysiert wird eine 0,1 m Hydrazinsulfatlösung, die eine Kapazität von 4,82 Coulomb für 125 ml besitzt und $N_2 : H_2$ im Verhältnis 1 : 2 als Elektrolyseprodukt liefert. Mit für 20—30° C angegebenen Wasserdampfdrucken dieser Lösung wird aus den gemessenen Volumina unabhängig von der Stromdichte ein Fehler von nur —0,3% gefunden. Zur Bestimmung kleiner Strommengen von 5—20 Coulomb wird das in Abb. 1 wiedergegebene Mikrocoulometer empfohlen, mit dem im Mittel 0,1740 ml/

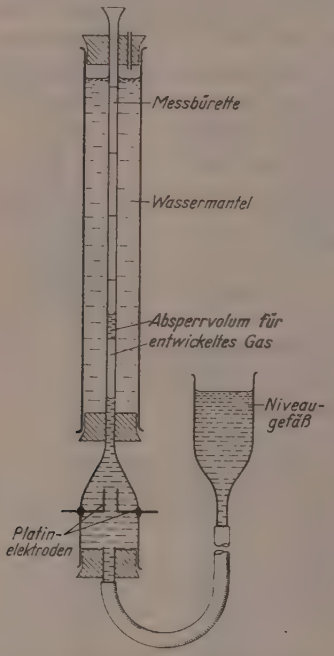


Abb. 1. Mikrocoulometer nach PAGE und LINGANE

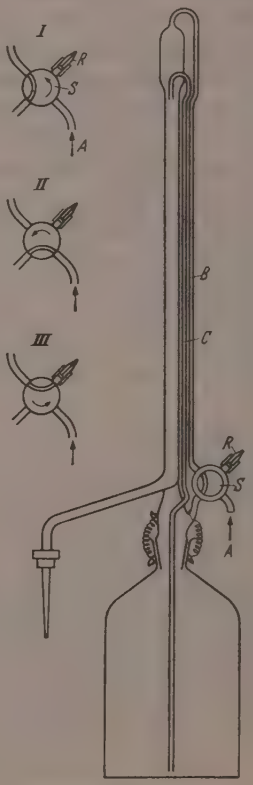


Abb. 2. Büretteneinrichtung für Spezialtitrationen nach KIRSTEN

Coulomb (statt theoretisch 0,1742, ml/Coulomb) erhalten werden. Wird das Gerät als Knallgascoulometer verwendet, so werden deutlich zu kleine Resultate erhalten.

K. CRUSE

Eine Büretteneinrichtung für Spezialtitrationen hat W. J. KIRSTEN[1] konstruiert. Die Einrichtung (Abb. 2) ist leicht zu handhaben und eignet sich für Titrationen mit Maßlösungen, die ein Einfrieren des Bürettenhahns verursachen und die unter inerter Gasatmosphäre aufbewahrt oder gegen Luftfeuchtigkeit und Kohlendioxyd geschützt werden müssen (z. B. Karl Fischer-Reagens, Titan(III)-chlorid usw.). Für Titrationen mit Kaliummethylatlösungen in Benzol-Methanol werden

[1] Analyt. Chemistry 29, 460—461 (1957). Pharm. Res. Labs., Uppsala (Schweden).

besondere Bürettenhähne empfohlen. — *Arbeitsweise.* Zum Beschicken der Bürette wird mit Hilfe einer Handpumpe oder aus einem Generator durch den Rohransatz *A* Gas in das Vorratsgefäß der Einrichtung geleitet. Dazu wird der Vierwegehahn *S* aus seiner Ruhestellung I durch Drehung in entgegengesetzter Richtung des Uhrzeigers in Stellung II gebracht. Das Gas passiert zunächst eine Waschflasche oder ein Absorptionsrohr, die mit geeigneten Reagentien zur Absorption von Sauerstoff, Kohlendioxyd oder Wasser beschickt sind. Es entsteht ein Überdruck in der Vorratsflasche. Sobald der Hahn weitergedreht wird (in Stellung III), steigt die Maßlösung in der Zuleitung *C* hoch und füllt die Bürette. Gleichzeitig entweicht der Überdruck durch das Gasableitungsrohr *B* und die Capillare *R*. Wenn die Bürette gefüllt ist, wird der Vierwegehahn wieder in seine Ruhestellung gebracht. (In Stellung I steht das System unter einem leichten Überdruck und ist gegen die Atmosphäre hermetisch abgeschlossen.) Die überschüssige Maßlösung fließt durch das Zuleitungsrohr wieder ab und die Titration kann nun in üblicher Weise durchgeführt werden. K. Machner

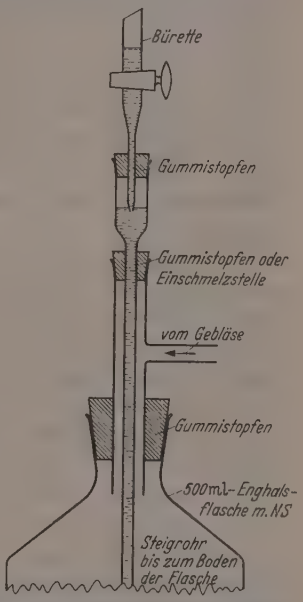


Abb. 3. Füllvorrichtung für einfache Mikrobüretten nach Eder

Füllvorrichtung für einfache Mikrobüretten. Die von K. Eder[1] vorgeschlagene Vorrichtung (Abb. 3) gestattet die Füllung der Bürette von unten her, wodurch Luftblasen vermieden werden. Mit einem Gummigebläse mit zwischengeschaltetem T-Stück wird die Lösung in die Bürette gedrückt, worauf der Bürettenhahn geschlossen wird. Während des Hinaufdrückens wird das T-Stück mit einem Finger verschlossen. Das Gerät ist leicht zu reinigen und zu trocknen. H. Kurtenacker

II. Analyse anorganischer Stoffe

Ein Bestimmungsverfahren für Natriumhyponitrit in Gegenwart von Nitrit, Nitrat und Carbonat kann nach V. T. Oza[2] darauf gegründet werden, daß Hyponitrit durch eine verdünnte Lösung von Distickstofftetroxyd in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform quantitativ zu Nitrat oxydiert wird, während bei niederer Temperatur sich weder Nitrit, Nitrat noch Carbonat mit dem Reagens umsetzen[3]. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Probe wird in ein trockenes Reagensglas eingewogen und mit 5 ml der auf 0° C abgekühlten Reagenslösung (Lösung von 0,5 g Distickstofftetroxyd in 20 ml CCl_4 oder $CHCl_3$ von 0° C) versetzt und gut durchgemischt. Diese Mischung bleibt 10—15 min in dem Kältebad bei 0° C. Anschließend wird vorsichtig dekantiert und mit kaltem Lösungsmittel mehrere Male gewaschen, bis die dekantierte Waschflüssigkeit, auf 50° C erwärmt, keine Verfärbung mehr zeigt. Der Rückstand wird noch mit trocknem, über Phosphorpentoxyd destilliertem Äther

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 226—227. Univ. Genf (Schweiz).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 452—453 (1957). Gujarat College, Ahmedabad (Indien).

[3] Weitere Bestimmungsverfahren vgl. T. M. Oza und N. L. Dipali: J. Indian chem. Soc. **32**, 559 (1955); vgl. diese Z. **151**, 437 (1956).

gewaschen und bei 70°C getrocknet und gewogen. Er soll nur Nitrat und kein Hyponitrit oder Nitrit enthalten. Man bestimmt den Nitratgehalt nach einer der üblichen Methoden. Die Zunahme des Nitratgehaltes gegenüber einer vor der Oxydation ausgeführten Bestimmung entspricht der Menge Hyponitrit. Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit der Reaktion zur Bestimmung von Hyponitrit bei Anwesenheit von $NaNO_2$, $NaNO_3$ und Na_2CO_3. H. ZIMMER

Für die maßanalytische Bestimmung von Nitrat durch Titration mit Eisen(II)-sulfat in konz. Schwefelsäure verwenden F. KREJČÍ und L. KACETL[1] als Bezugselektrode eine Kohlenstoffelektrode, die gegenüber den sonst üblichen Elektroden die Vorteile hat, daß sie billig und leicht herzustellen ist und mit einem gewöhnlichen Potentiometer ohne Verstärker verbunden werden kann. Die Elektrode besteht aus einem etwa 15 cm langen und 7 mm dicken Graphitstab. Als Indicatorelektrode dient ein Platindraht. Er bildet die positive Elektrode. Die Titration wird mit 0.2 n $FeSO_4$-Lösung im offenen Gefäß bei Raumtemperatur unter Rühren ausgeführt; das Volumen soll etwa 90 ml betragen. Die Konzentration der Eisen(II)-sulfatlösung ist praktisch ohne Einfluß. Die Methode wurde durch Titration von *Nitraten, Nitrocellulose, Trinitroglycerin, Dinitroglykol, Dinitroäthylenglykol, Tetranitropentaerythrit und Nitroguanidin* überprüft. G. DENK

Phosphor. E. CADENAS[2] gibt an Hand der Literatur und eigener Erfahrungen einen kritischen Vergleich der verschiedenen *colorimetrischen Bestimmungsmöglichkeiten für μg-Mengen an Phosphor*. Er kommt zu dem Ergebnis, daß bei spektrophotometrischen Ablesmöglichkeiten von 900 mμ die Methode von B. L. HORECKER, T. S. MA und E. HAAS[3] in einer modifizierten Form die beste ist. Man kann 0,4—5 μg P auf diese Weise bestimmen. — *Ausführung.* Die neutrale Lösung wird in ein 10 ml-Meßkölbchen gegeben. Man fügt bidestilliertes Wasser bis auf 8 ml zu, dann 0,5 ml einer 0,2%igen Lösung von Aminonaphtholsulfonsäure, die 12% Natriummetabisulfit und 1,2% Na-sulfit enthält, und füllt mit bidest. Wasser auf 10 ml auf. Man erwärmt 20 min auf dem Wasserbad, kühlt ab und ergänzt das Volumen wieder auf 10 ml. Bei kräftiger Färbung (= viel P) kann bei 830 mμ colorimetriert werden. Bei einer schwachen Färbung versetzt man mit 4 ml n-Butanol, schüttelt aus und colorimetriert in der 10 mm-Küvette des Beckman-DU-Spektrophotometers. Das Beersche Gesetz ist für Mengen von 0,5—4 μg P erfüllt. Bei Messungen bei 635 mμ ist die *Methode von* I. BERENBLUM und E. CHAIN[4] für Mengen von 1—10 μg zu empfehlen, bzw. bei kleineren Mengen eine vereinfachte aber nicht so genaue Methode durch Reduktion mit Zinnchlorür und Extraktion mit n-Butanol. — Man gibt die neutrale Lösung in einen 30 ml fassenden Schütteltrichter, füllt mit bidest. Wasser auf 7,5 ml auf, fügt 0,3 ml konz. Schwefelsäure, 2,5 ml einer 5%igen Ammoniummolybdatlösung zu, mischt, versetzt mit 10 ml n-Butanol und schüttelt leicht. Die wäßrige Phase wird verworfen, die alkoholische wird mit 5 ml n Schwefelsäure 2mal ausgewaschen, mit 15 ml verdünnter Zinnchlorürlösung (10 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 25 ml konz. Salzsäure, 200fach mit n H_2SO_4 verdünnt) 30 sec geschüttelt, die wäßrige Phase wird wieder verworfen, die Butanollösung in ein 10 ml-Meßkölbchen übergeführt und mit 95grädigem Äthanol zur Marke aufgefüllt. Man mißt bei 735 mμ oder etwas weniger empfindlich bei 635 mμ. — Als Aufschlußmethode für organischen Phosphor wird von dem Verf. folgende Methode empfohlen: Man

[1] Chem. and Ind. **1957**, 598. Chem.-technol. Hochschule Pardubice (ČSR).

[2] Inform. Quím. analít. **10**, 209—215 (1956). Instituto Español de Fisiologia y Bioquímica, Madrid (Spanien).

[3] J. biol. Chemistry **136**, 775 (1940); vgl. diese Z. **123**, 366 (1942).

[4] Biochemic. J. **32**, 286, 295 (1938); vgl. diese Z. **124**, 60 (1942).

gibt 0,5 ml konz. Schwefelsäure zu der Probe, erhitzt bis zum Aufschluß, vermeidet aber Verluste der Schwefelsäuredämpfe. Man fügt 1 Tropfen 10%iges Wasserstoffperoxyd zu, erwärmt bis zur Entfärbung der Lösung, dann bis zur Zerstörung des H_2O_2-Überschusses, fügt 8 ml bidest. Wasser zu und hält 20 min auf dem siedenden Wasserbad, um die gesamten Phosphorsäuren in Orthophosphorsäure überzuführen. IRMGARD PFITZER

S. ZECHNER[1] gründet einen *Tüpfelnachweis von fünfwertigem Phosphor* auf die Bildung von *gelbem Chinolinmolybdophosphat*. Die Reaktion ist schon früher zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Phosphor empfohlen worden[2]. Für den Tüpfelnachweis beträgt die Erfassungsgrenze 1 μg P^V, die Grenzkonzentration 1 : 50000. — *Reagenspapier*. Man löst 10 g $Na_2MoO_4 \cdot 12H_2O$ in 25 ml Wasser, versetzt mit 11 ml konz. Salzsäure und 10 ml konz. Salpetersäure, mischt mit einer Lösung von 1,4 ml Chinolin in 15 ml Wasser, 7 ml konz. Salzsäure und 6 ml konz. Salpetersäure und verdünnt alles mit 60 ml Wasser. Nach dem Filtrieren ist diese Lösung 4 Wochen haltbar. Man benetzt damit Rundfilter (⌀ 7 cm), die anschließend bei 60—70° C getrocknet werden. Die imprägnierten Filter sind mindestens 5 Monate im Dunkeln haltbar. — *Nachweis*. Man bringt 0,05 ml der zu untersuchenden, 0,1—1,6 m salz- oder salpetersauren, oxydierten Lösung auf die Mitte des Rundfilters und erkennt an einer Gelbfärbung die Anwesenheit des Phosphors. Viel Eisen(III) (0,1 mg) stört. K. BRODERSEN

Arsen. E. A. BUTLER und E. H. SWIFT[3] untersuchen die *Umsetzung von drei- und fünfwertigem Arsen mit Thioacetamid* im p_H-Bereich 1—3,78. Die Fällung erfolgt nicht direkt durch das Reagens, sondern durch den daraus hydrolytisch abgespaltenen Schwefelwasserstoff. Die Geschwindigkeit der Fällung ist abhängig vom p_H-Wert und von der Temperatur. So werden 300 mg As^{III} in 100 ml einer 0,3 n salzsauren Lösung bei 90° C in 10 min, bei 60° C dagegen erst in 100 min quantitativ gefällt. Bei der Fällung soll jedoch nicht gekocht werden, da sonst H_2S entweicht, wodurch die Ausscheidung verzögert wird. Ebenfalls negativ wirkt sich das Durchleiten eines inerten Gases aus. In 0,1 n salzsaurer Lösung dauert die Fällung etwa dreimal so lange. — Fünfwertiges Arsen wird zunächst in einer Reaktion 1. Ordnung in bezug auf die Konzentrationen von As^V, Thioacetamid in H^+-Ion. zu As^{III} reduziert, welches dann ebenfalls als As_2S_3 niedergeschlagen wird. G. DENK

Zum Nachweis von Arsen im Gang der qualitativen Analyse empfehlen J. P. MEHLIG und T. P. MARSH[4] die Fällung als Magnesiumammoniumarsenat, Lösen des Niederschlages in Salzsäure und Prüfung auf das Magnesium mit p-Nitrobenzolazoresorcin(I). Die kleinen, aus dem Niederschlag stammenden NH_3-Mengen stören dabei nicht. Da auch Sb und Sn nicht stören, muß man diese Metalle vor dem Arsennachweis nicht vollständig entfernen. — *Arbeitsweise*. Man macht die nach der Abtrennung von Sb und Sn erhaltene As^V-Lösung mit Ammoniak gerade alkalisch und versetzt mit einem Drittel des Volumens an konz. Ammoniak und 0,5 ml Magnesiamischung. Man filtriert, wäscht bis zur Chloridfreiheit mit Methanol, löst in einigen Millilitern verdünnter Salzsäure, versetzt mit 1 Tropfen 0,5%iger Reagenslösung (in 1%iger Natronlauge) und macht mit 6 m Natronlauge alkalisch. In Anwesenheit von As bildet sich ein hellblauer Farblack, den man bei geringer

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 159—160. Luossavaara-Kiirunavaara Aktiebolag, Kiruna C (Schweden).

[2] FERNLUND, U., und S. ZECHNER: diese Z. **146**, 111 (1955); U. FERNLUND, S. ZECHNER und R. OLOFSSON: Jernkontorets Ann. **140**, 386 (1956).

[3] Analyt. Chemistry **29**, 419—425 (1957). Inst. Technol., Pasadena, Calif. (USA).

[4] Chemist-Analyst **46**, 3—4 (1957). State Coll., Corvallis, Oregon (USA).

Konzentration nach dem Filtrieren auf dem weißen Filterpapier erkennen kann. Für sehr geringe As-Mengen verdünnt man die Reagenslösung auf das 4—5fache. Die Nachweisgrenze beträgt 10^{-3} mg As. HILDEGARD PLUSKAL

M. DANIELS[1] beschreibt eine *spektralphotometrische Methode der Arsenatbestimmung*, die durch Arsenit nicht gestört wird. Man extrahiert 12-Molybdänarsensäure in Isobutanol und reduziert zum Molybdänblau. Die Methode eignet sich nicht für Arsen(V)-bestimmungen neben *Phosphat*, *Silicat* und *Germanat*. — *Ausführung.* Man schüttelt 10 ml der Probelösung mit 5 ml 2n Schwefelsäure, 5 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung und 20 ml Isobutanol in einem 50 ml Scheidetrichter 3 min lang, verwirft die wäßrige Phase, wäscht die organische Phase durch zweimaliges Schütteln für 30 sec mit je 10 ml 1n Schwefelsäure, reduziert durch Zugabe von 30 ml 0,4%iger Zinn(II)-chloridlösung in 1n Schwefelsäure und Schütteln für 30 sec, wäscht die blaue, organische Phase in einen 25 ml Meßkolben und füllt mit Äthanol zur Marke auf. Man mißt die Absorption bei 570 mμ in 1 cm-Zellen.
K. BRODERSEN

Die Bestimmung von Protaktinium durch Gamma-Spektroskopie beschreiben M. L. SALUTSKY, M. L. CURTIS, K. SHAVER, A. ELMLINGERund R. A. MILLER[2]. Sie benutzen dazu einen der üblichen kommerziellen Einkanaldiskriminatoren, mit dem sie die Pa-Linien bei 27, 95 und 300 KeV messen. Das 300 KeV-Photopeak wird zur quantitativen Pa-Bestimmung benutzt (Genauigkeit ± 5%). Aus der relativen Höhe des 95 KeV-Peaks zu dem 300 KeV-Peak schließen Verff. auf die radiochemische Reinheit des Pa-Präparates. Gegebenenfalls wird die Messung nach einer Reinigungsfällung mit Th-Fluorid-Träger wiederholt. H. MÜNZEL

Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Thiosulfat setzt B. SÖRBO[3] es mit KCN zu Rhodanid um und bestimmt dessen Konzentration nach Zugabe von Eisen(III)-nitrat. Die Bildung von Rhodanid verläuft bei Anwesenheit von Cu^{2+}-Ionen schon bei Zimmertemperatur mit ausreichender Geschwindigkeit quantitativ. 0,05 μ-Äquivalente Thiosulfat lassen sich in 5 ml noch bestimmen. — *Polythionate* stören, da sie mit CN^- rasch unter SCN^--Bildung reagieren. Verfahren zur Nebeneinanderbestimmung sind im Original angegeben. — Phosphat-, Sulfit- und Zinkionen stören, wenn ihre Konzentration 0,01 m ist. Sulfidionen können als CdS entfernt werden. — *Ausführung.* 4,2 ml der Probe, die Thymolphthalein eben blau färben soll und bis zu 1,5 μ-Äquivalente Thiosulfat enthalten kann, versetzt man unter jedesmaligem Umschütteln mit 0,5 ml 0,1 m KCN-Lösung, 0,3 ml 0,1 m $CuCl_2$-Lösung und 0,5 ml Eisennitratlösung [100 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ + 200 ml 65%ige Salpetersäure im Liter]. Die Lichtabsorption wird bei 460 mμ in einer 1 cm-Zelle gemessen. Mit den Reagentien wird ein Blindwert bestimmt. G. DENK

Mikrocolorimetrische Bestimmung von Sulfat. Die bereits früher von T. KIBA und Mitarb.[4] beschriebene Methode zur Bestimmung von Sulfat durch Reduktion zu Schwefelwasserstoff mit *Zinn(II) in konz. Phosphorsäure* wird von T. KIBA und I. KISHI[5] in den Mikromaßstab übertragen, wobei die jodometrische Titration der Sulfidionen durch eine colorimetrische Messung nach Überführung in Methylenblau ersetzt wird. — *Ausführung.* Die Apparatur besteht aus einem Reaktions- und einem Absorptionsgefäß, die beide zylinderförmig sind. Die Probe mit 1–35 μg S versetzt man mit 0,5 ml Bariumchloridlösung (1 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 100 ml H_2O).

[1] Analyst **82**, 133—135 (1957). Univ. Durham, Newcastle (Tyne) (England).
[2] Analyt. Chemistry **29**, 373—375 (1957). Mound Lab. Miamisburg, Ohio (USA).
[3] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **23**, 412—416 (1957). Fac. Sci., Paris.
[4] Bull. chem. Soc. Japan **28**, 641 (1955); vgl. diese Z. **154**, 152 (1957).
[5] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 44—48 (1957). Univ. Kanazawa (Japan).

dampft im Reaktionsgefäß zur Trockne ein und gibt dann 5 ml des Zinn(II)-Phosphorsäurereagenses[1] hinzu. Das Absorptionsgefäß füllt man bis zu einer 35 ml-Marke mit der Absorptionslösung [20 g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ in 1 Liter bidest. H_2O, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Eisessig, jedoch darf dabei der p_H-Wert nicht unter 5 liegen]. Dann leitet man einen kräftigen CO_2-Strom, der mit Wasser, 1%iger $KMnO_4$-Lösung in 10%iger Na_2CO_3-Lösung, VSO_4-Lösung, 5%iger Bariumchloridlösung und der Zinkabsorptionslösung gereinigt wurde, hindurch, erhitzt nach 5 min, bis weiße Phosphorsäuredämpfe auftreten, und dann noch weitere 15 min. Nun läßt man 5 min unter CO_2 abkühlen, bringt das Absorptionsgefäß in einen Thermostaten von 24° C, fügt nach einigen Minuten unter jedesmaligem Schütteln erst 1,5 ml p-Aminodimethylanilinlösung [1,4 g in 200 ml Schwefelsäure (1:1)] und dann 0,5 ml einer Lösung von 10 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in 100 ml Wasser hinzu, bringt das Gefäß 15 min in den Thermostaten zurück und verdünnt mit Wasser bis zu einer 50 ml-Marke. Innerhalb von 30 min mißt man die Extinktion bei 655 mμ. G. Denk

Für den Nachweis von Sulfat, Barium und Calcium verbessern J. Zimmermann, E. Krogh-Svendsen und F. Reimers[2] früher[3] angegebene Grenzteste in bezug auf Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit. Die Verbesserung wird erreicht durch Erhöhung der Reagenskonzentration (Sulfat) und durch Impfen mit Reagentien, die aus äthanolischen Standardlösungen (Sulfat, Barium, Calcium) erhalten werden. Zur Abschätzung der Gehalte an den nachzuweisenden Verunreinigungen dienen Standardlösungen mit reproduzierbarer Trübung. — *Sulfat.* Man versetzt 10 ml der zu prüfenden Lösung mit 1 ml 1 m $BaCl_2$-Lösung und schüttelt 10 sec kräftig. Die Stärke der Trübung wird nach 5 min abgeschätzt. Trübungsstandard: 1,0 ml Sulfatstandardlösung (30 μg/ml SO_4^{2-} in 0,2 m Salzsäure) wird mit 1 ml 1 m $BaCl_2$-Lösung geschüttelt und nach 1 min mit 10 ml Wasser gemischt. — Zum SO_4^{2-}-Nachweis in Salzen, die die $BaSO_4$-Abscheidung verzögern (Nitrat, Oxalat) gibt man 1 ml 1 m $BaCl_2$-Lösung zu 5 Tr. Standardlösung (100 μg/ml SO_4^{2-} in 30 Vol-%igem Äthanol), schüttelt, läßt 1 min stehen, fügt dann 10 ml der zu prüfenden Lösung (neutral oder sauer) und 1 ml 2 m Salzsäure zu und vergleicht die Trübung nach 5 min mit dem Trübungsstandard. — *Barium.* Man versetzt 6 Tr. (aus einem Standardtropfenzähler) Bariumstandardlösung (500 μg/ml Ba^{2+} in 89 Vol-%igem Äthanol) mit 1 ml 1 m Schwefelsäure, läßt 1 min stehen, fügt 10 ml der zu prüfenden Lösung zu, schüttelt 10 sec stark und vergleicht die Trübung nach 5 min Stehen. Trübungsstandard: 1,00 ml Bariumstandardlösung wird mit 1 ml 1 m Schwefelsäure geschüttelt und nach 1 min Stehen mit 10 ml Wasser verdünnt. — Enthält die zu prüfende Lösung keine Fremdsalze, so kann man einfach 10 ml Probe mit 1 ml 1 m Schwefelsäure schütteln. — *Calcium.* Man versetzt 1 ml 0,25 m Ammoniumoxalatlösung mit 4 Tr. Calciumstandardlösung (100 μg/ml Ca^{2+} in 89 Vol-%igem Äthanol), schüttelt, und versetzt nach 1 min mit 10 ml der zu prüfenden neutralen, schwach ammoniakalischen oder schwach essigsauren Lösung. Nach 5 min wird die Trübung abgeschätzt. Trübungsstandard: 0,50 ml der Calciumstandardlösung werden mit 10 ml Wasser verdünnt, mit dem Fällungsreagens versetzt und nach 5 min für Vergleiche benutzt. Zum Ca-Nachweis in Citronen- oder Weinsäure wird die zu prüfende Lösung mit 10 Vol-% Äthanol versetzt. — Die Trübungen in den zu prüfenden Lösungen sollen höchstens so stark sein wie die Standardtrübungen.

K. Brodersen

---

[1] Vgl. Fußnote 4, S. 142.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 6—21 (1957). Dalgas Boulevard Pharmacy, Kopenhagen (Dänemark).

[3] Reimers, F., und K. R. Gottlieb: Acta pharmac. int. (Kopenhagen) **1**, 55, 139 (1950).

Absorptiometrische Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Uran mittels des Uran(IV)-Thoronol-Komplexes. J. K. Foreman, C. J. Riley und T. D. Smith[1] berichten über eine photometrische Methode zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Uran mit Thoronol (Natriumsalz der 1-(o-Arsonophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure). Grundlage des Verfahrens ist die vorhergehende Abrennung bzw. Maskierung störender Elemente, Reduktion des Urans(VI) zu Uran(IV) im Bleireduktor und Stabilisierung des roten Farbkomplexes in acetonhaltiger Lösung. Der Komplex enthält 2 Mole Thoronol auf 1 U^{IV}. — *Arbeitsvorschrift.* 1 ml der schwach salpeter- oder salzsauren Probenlösung wird mit 1 m Salzsäure auf 5 ml verdünnt und zweimal nach Zugabe von je 2 ml 5%iger wäßriger Kupferronlösung mit 15 ml Chloroform extrahiert. Dann gibt man zur wäßrigen Phase 20 ml gesättigte Äthylendiamintetraessigsäure-(ÄDTE-)Lösung, macht mit Natronlauge gegen Phenolphthalein schwach alkalisch und stellt auf p_H 6 ein, indem man 2 ml 20%ige Natriumacetatlösung und 0,5 ml 20%ige Essigsäure hinzufügt. Nach Zugabe von 5 ml 5%iger wäßriger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und 20 ml 0,3 m Calciumnitratlösung zur Bindung der überschüssigen ÄDTE wird nach Kontrolle des p_H-Wertes (p_H 6) dreimal mit je 15 ml Chloroform extrahiert; die vereinigten Extrakte werden einmal mit Wasser gewaschen, das 1 ml 5%ige gepufferte Carbaminatlösung enthält und 0,05 m in bezug auf Ca-ÄDTE ist. Die Chloroformlösung enthält das gesamte Uran. Durch zweimaliges Ausschütteln mit je 5 ml 10%iger Ammoniumcarbonatlösung wird das Uran in Wasser reextrahiert, die wäßrige Phase verdampft, der Rückstand kurz geglüht und nach Aufnahme in 2 ml konz. Salzsäure nochmals zur Trockne eingedampft. Man löst nun den Rückstand in 1 ml 3 n Salzsäure, überführt die Lösung und einen weiteren ml 3 n Salzsäure, mit dem man nachwäscht, in eine 10 ml-Flasche, die 15 g frisch gereinigtes Blei-Schrot enthält. Man schüttelt 1 min, gibt die reduzierte Lösung in einen 25 ml-Meßkolben, wäscht den Reduktor mit 1 ml Wasser nach, fügt 20 ml Aceton und 1 ml 0,5%ige wäßrige Thoronollösung hinzu und füllt mit Wasser zur Marke auf. Die Extinktion wird gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe im Spekker-Absorptiometer (4 cm-Küvetten, Ilford-Filter 605) gemessen. Die zu untersuchenden Lösungen können Fremdionen in den in Klammer angegebenen molaren Konzentrationen enthalten, ohne daß wesentliche Störungen bei der Bestimmung von Uran in der Konzentration $4 \cdot 10^{-6}$ m eintreten: SO_4^{2-}(2,5), $C_2O_4^{2-}$(1,2), F^-(0,5), PO_4^{3-}(0,2), Fe^{3+}(0,01), Al^{3+}(0,3) Th^{4+}, Hg^{2+}(0,003), Cu^{2+}(0,05), Ce^{3+}(0,02), Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} (0,01), Sr^{2+}, Sn^{2+}(0,005), La^{3+} (0,003). Die Arbeit enthält weiterhin die Absorptionsspektren des Komplexes und des Thoronols. Angaben über die Varianz und den Konzentrationsbereich der Methode liegen nicht vor. H. Specker

Zur spektralphotometrischen Bestimmung sehr kleiner Rheniumkonzentrationen (0,4—6 μg/ml) mit α-Furildioxim geben V. W. Meloche, R. L. Martin und W. H. Webb[2] eine verbesserte Arbeitsvorschrift an. Sie unterscheidet sich von dem von V. M. Peskova und M. I. Gromova[3] beschriebenen Verfahren vor allem dadurch, daß die Reduktion des als Perrhenat vorgelegten Rheniums in Gegenwart von α-Furildioxim mit Zinn(II)-chlorid nicht in 9—12 n schwefelsaurer, sondern in etwa 0,8 n salzsaurer Lösung vorgenommen wird, die überdies 26% Aceton enthält. Dadurch wird erreicht, daß sich ein einziger einheitlicher, purpurrot gefärbter Komplex bildet, der wegen des Acetongehaltes der Lösung nicht als

[1] Analyst **82**, 89—95 (1957). U.K. Atomic Energy Authority, Windscale Works, Sellafield, Calderbridge, Cumberland (England).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 527—529 (1957). Univ. Madison, Wisc. (USA).

[3] Vestnik Moskov Univ. **7**, Nr. 10, Ser. Fiz.-Mat., i Estestven Nauk, Nr. 7, 85 (1952).

schwerlöslicher Niederschlag ausfällt und deshalb ohne vorangehende Extraktion unmittelbar photometriert werden kann. Die im Absorptionsmaximum bei 532 mμ gemessenen Extinktionen folgen dem Beerschen Gesetz im Konzentrationsbereich von 0,4—6 μg Re/ml. Für den zugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten geben die Verff. den sehr hohen Wert von 41300 an. Unter den unten angegebenen Bedingungen erreicht der Komplex, zu dessen vollständiger Bildung bei Re-Gehalten von 2—6 μg/ml ein etwa 150facher Reagensüberschuß notwendig ist, seine maximale Farbintensität innerhalb 45 min. Diese bleibt mindestens 24 Std lang unverändert. Sie hängt aber von der Salzsäurekonzentration ab: Optimale Werte werden in 0,65—0,9 n Salzsäure gemessen. Die Komplexbildungsgeschwindigkeit ist optimal bei einem Gehalt von 20% Aceton in der Lösung und großem Überschuß von Zinn(II)-chlorid. Außer Rhenium bilden auch Cu^{II} und Pd^{II} Komplexe mit α-Furildioxim. Diese Elemente stören ebenso wie Molybdän, das in den meisten Re-haltigen Rohstoffen enthalten ist und deshalb entfernt werden muß. Ferner stören Oxydationsmittel und, in geringerem Maße, gefärbte Ionen, z. B. Cr^{III}. — *Arbeitsvorschrift. 1. Bei Abwesenheit von Molybdän.* Zu einer neutralen Probe mit höchstens 300 μg Re (als ReO_4^-) gibt man in einem 50 ml-Meßkolben 35 mMole Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 30 ml, gibt 13 ml einer 0,35%igen, täglich frisch zu bereitenden Lösung von α-Furildioxim in Aceton, danach 5 ml Zinn(II)-chloridlösung hinzu (10 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 10 ml konz. Salzsäure lösen und mit Wasser auf 100 ml verdünnen). Dann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, läßt 45 min stehen und mißt die Extinktion bei 532 mμ gegen eine Blindlösung. Die Eichkurve stellt man in gleicher Weise mit Perrhenatlösungen bekannter Konzentrationen auf. — *2. Bestimmung in molybdänhaltigen Substanzen.* Hier benutzten die Verff. zur Abtrennung des Molybdäns die Extraktion des rotvioletten Molybdänxanthogenatkomplexes mit Chloroform nach E. E. Malouf und M. G. White[1]. Ein aliquoter Anteil [(25 ml mit nicht mehr als 200 mg Mo und 400 μg Re) der Probenlösung (Substanz gegebenenfalls mit Na_2O_2 aufschließen!)] wird in einem 250 ml-Becherglas mit konz. Schwefelsäure neutralisiert, mit 2 weiteren Tropfen versetzt und nach Zusatz von 10 Tropfen Brom zur Oxydation des Molybdäns vorsichtig bis zum Verschwinden der Bromdämpfe erhitzt (nicht sieden!). Dann stellt man mit 5 n Natronlauge einen p_H-Wert von 9—11 ein, überführt die Lösung in einen Schütteltrichter, kühlt ab, gibt 10 ml einer Kaliumäthylxanthogenatlösung (27 g in 35 ml Wasser lösen, filtrieren und auf 50 ml verdünnen; täglich frisch bereiten) hinzu und mischt gut durch. Nach Zusatz von 6 ml konz. Salzsäure schüttelt man 5 sec und extrahiert anschließend mit 50 ml Chloroform (30 sec). Die Mo-haltige Chloroformphase wird verworfen, die wäßrige Phase noch zweimal mit je 25 ml Chloroform gewaschen, dann quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt und tropfenweise bis zur bleibenden Rosafärbung mit 0,3 n Kaliumpermanganatlösung versetzt. Man entfärbt mit 1 Tropfen Zinn(II)-chloridlösung, gibt dann 26 ml Reagenslösung und anschließend 10 ml Zinn(II)-chloridlösung hinzu, verdünnt mit Wasser bis zur Marke und mißt nach 60 min die Extinktion bei 532 mμ. Zum Vergleich wird eine Standardprobe ebenso behandelt. Die Verff. benutzen für die optischen Messungen ein registrierendes Cary-Spektralphotometer, Modell 14. H. Hartkamp

Eisen. M. Ziegler, O. Glemser und N. Petri[2] beschreiben in Zusammenhang mit früheren Veröffentlichungen photometrische Bestimmungsmethoden für Eisen auf Grund der extrahierbaren, intensiv gefärbten Komplexverbindungen von Tributylammoniumhexarhodanoferrat(III) (Absorptionsmaximum 485 mμ) und

[1] Analyt. Chemistry **23**, 497 (1951); vgl. diese Z. **135**, 439 (1952).
[2] Angew. Chem. **69**, 174—177 (1957). Univ. Göttingen.

von Tributylammoniumeisen(III)-ferronat (610 mμ). — *Arbeitsvorschrift I.* 20 bis 40 ml der schwach salz- oder schwefelsauren Lösung werden in einem kleinen Schütteltrichter mit 2 ml Pufferlösung (p_H 3,4; 50 g Natriumacetat und 500 g Eisessig auf 1 l auffüllen) und 4 ml 50%iger Ammoniumthiocyanatlösung versetzt. Dann fügt man 0,5—1 ml mehrfach gereinigtes Tributylammoniumacetat und einige mg Thioharnstoff hinzu, schüttelt gut durch, extrahiert mit 4 ml Isoamylacetat und spült mit 1 ml des Lösungsmittels den Schütteltrichter nach. Das Gesamtvolumen beträgt 5 ml. Die Extinktion der Lösung wird bei 480 mμ gegen eine Blindprobe oder gegen reines Lösungsmittel gemessen. Das Beersche Gesetz ist von 0—4 μg Eisen/ml erfüllt. — *Arbeitsvorschrift II.* Zur Bestimmung mit Ferron vgl. [1], wo auch die Störungen durch Fremdmetalle eingehend behandelt sind. Die vorliegende Arbeit enthält darüber hinaus eine große Anzahl von Anwendungsbeispielen.

M. Ziegler, O. Glemser und N. Petri[2] haben ihr früher[3] beschriebenes Verfahren der Eisenbestimmung mit Ferron auf den Mikrobereich ausgedehnt. Es können Eisenmengen von nur 0,1 μg Fe^{3+}/15 ml erfaßt werden.— *Arbeitsgang.* Zur Aufstellung der Eichkurve werden 10—12 ml der nur schwach sauren Probenlösung im Schütteltrichter mit 1 ml Pufferlösung p_H 4,3 (200 ml Eisessig + 250 g Natriumacetat im Liter) 1 ml 0,025%iger Ferronlösung, 0,1 ml gereinigtem Tributylammoniumacetat und 1,5 ml reinstem Iso-Amylalkohol versetzt und kurz geschüttelt. Man läßt 15—20 min stehen, läßt die organische Phase in einen 2 ml-Meßkolben sorgfältig ab und spült nach Entfernung der wäßrigen Phase noch einmal mit 0,5 ml Iso-Amylalkohol nach. Die Messung erfolgt in Küvetten von 1 ml Fassungsvermögen und 50 ml Schichtlänge[4] bei 610 mμ. Die Eichkurve verläuft von 0—3,5 μg Fe/ml linear. Alkalien, Erdalkalien, Mangan, Chrom und Phosphorsäure stören die Bestimmung nicht. Aluminium und Zink geben zwar keine Farbreaktion; sie verbrauchen aber das Reagens. Deshalb wird bei großem Überschuß dieser Kationen unter sonst gleichen Bedingungen die wäßrige Ausgangslösung mit 1 ml 2%iger Ferron-Natrium-Lösung versetzt und zweimal mit je 1 ml Iso-Amylalkohol extrahiert. Nickel und Kupfer werden mit 2 ml 20%iger KCN-Lösung maskiert; nach Zugabe von 2 ml Pufferlösung und 0,5 ml Ferron-Natrium-Lösung wird Eisen extrahiert. Für Kobalt und Cadmium benötigt man 1 ml 0,2 bzw. 0,025%ige Ferronlösung, für Blei bis 500 mg 3 ml 0,05% Ferronlösung, Zinn und Antimon werden durch Zusatz von 0,8—2 ml 40%iger Natriumcitratlösung maskiert und dann Eisen nach Zugabe von 1—1,5 ml Ferron-Natrium-Lösung extrahiert. Nach dem beschriebenen Verfahren kann 1 μg Eisen mit einem Fehler von ± 2% neben folgenden μg-Mengen von Fremdelementen bestimmt werden: Cu^{2+} (500); Cr^{3+} (10000); SiO_2 (20000); Sn^{4+} (30000); Ni^{2+} (35000); Co^{2+} (50000); Sb^{3+} (100000); Al^{3+} (200000); Zn^{2+} (200000); Ca^{2+} (500000); Pb^{2+} (500000); Mn^{2+} (500000); Cd^{2+} (500000). Die Messungen werden mit dem Leitz-Kompensationsphotometer Filter 600 durchgeführt. H. Specker

Zum Nachweis geringer Mengen von Nickel benutzt M. Fujimoto[5] die Bindung des orangerosa gefärbten Chelatanions[6] des vierwertigen Nickels mit Diacetyldioxim(I) an einen Anionenaustauscher[7]. Als solche können die bekannten farb-

[1] Ziegler, M., O. Glemser und N. Petri: diese Z. **154**, 170 (1957).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 215—224.

[3] Ziegler, M., O. Glemser und N. Petri: diese Z. **154**, 170 (1957).

[4] Ziegler, M., O. Glemser und E. Preisler: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1526; vgl. diese Z. **155**, 381 (1957).

[5] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 93—96 (1957). Univ. Tokyo (Japan).

[6] Feigl, F.: Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 758 (1924).

[7] Vgl. diese Z. **159**, 58, 63 (1957) und dort angegebene weitere Literatur.

losen, stark basischen Austauscher, am besten Dowex 1-X4 in Cl-Form, verwendet werden. — Auf einer Tüpfelplatte vermischt man je 1 Tropfen Probelösung, 1 n Ammoniakwasser und 0,3%iges Bromwasser. Wenn die Salzkonzentration der Probelösung höher als 0,3 n liegt, so empfiehlt es sich, noch etwa 1 ml dest. Wasser zuzugeben. Nach 2—5 min fügt man dazu 1 Tropfen (etwa 0,015 ml aus der Capillarpipette) 1%iger alkoholischer Lösung von I und einige Körnchen des Austauschers und verrührt alles. Nach etwa 20 min beobachtet man mit einer Lupe eine im Harz entstandene Orangerosa- bzw. Orangebraunfärbung. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,011 μg Ni und die Grenzkonzentration ist $1:3{,}8 \cdot 10^6$. Stärkere Störungen bewirken nur Eisen(II)- und Eisen(III)-salze. R. Klement

Platinmetalle. *Die Nitrato-Komplexe von Nitrosyl-Ruthenium* haben A. G. Wain, P. G. M. Brown und J. M. Fletcher[1] *papierchromatographisch* auftrennen können in die Mono-, Di- und Tri-Nitrato-Komplexe des Nitrosyl-Rutheniums. Die Verff. verwenden als Lösungsmittelgemisch Methylisopropylketon, das durch Schütteln mit 3 m Salpetersäure 1,1 m an dieser Säure gemacht wurde.

K. Brodersen

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode für Ruthenium mit s-Diphenylthioharnstoff haben S. B. Knight, R. L. Parks, S. C. Leidt und K. L. Parks[2] ausgearbeitet. Es wurden zunächst Reaktionen zwischen 6 verschiedenen schwefelhaltigen Verbindungen (s-Di-o-tolylthioharnstoff, Thiosemicarbazid, 4-Phenylthiosemicarbazid, s-Di-p-tolylthioharnstoff, 2-Thiobarbitursäure, s-Diphenylthioharnstoff) und den einzelnen Platinmetallen angestellt und ihre Absorptionskurven aufgenommen. Als günstigstes Reagens erwies sich eine 2%ige Lösung von s-Diphenylthioharnstoff. Hier war eine Erhitzungszeit von 5 min nötig. Die Messung wurde im Absorptionsmaximum, das bei 630 mμ liegt, durchgeführt. Es wurden ferner Versuche mit jeweils 8 ppm Os, Pd, Pt, Rh und Ir und steigenden Mengen (6 bis 18 ppm) Ru gemacht und die Differenz der Absorptionswerte zur reinen Ru-Lösung festgestellt. Der Fehler lag in keinem Falle über 1%. Daneben wurden konstante Mengen Ru (12 ppm) mit wechselnden Mengen (16—30 ppm) der verschiedenen Platinmetalle versetzt und wiederum die Differenz der Absorptionswerte gebildet. Der Fehler lag hier bei maximal 3,2%. — *Ausführung.* 10 ml der edelmetallhaltigen Lösung versetzt man in einem 50 ml-Meßkolben mit 30 ml eines Gemisches (1:1) von konz. Salzsäure und Äthanol und mischt gut durch. Dann gibt man 5 ml der Reagenslösung zu, bringt mit Salzsäure-Alkoholgemisch auf etwa 45 ml, schüttelt um und erhitzt je nach verwendetem Reagens 5—30 min bei 85° C im Wasserbad. Anschließend kühlt man ab, füllt mit Salzsäure-Alkoholgemisch bis zur Marke auf und photometriert gegen einen Blindansatz bei den entsprechenden Wellenlängen der Maxima der Komplexe. H. Pohl

Ein neues Reagens zur photometrischen Palladiumbestimmung beschreiben N. C. Sogani und S. C. Bhattacharyya[3]. Danach ist die Sulfosäure des 3-Hydroxy-1,3-diphenyltriazins ein spezifisches Reagens auf Pd. Es hat gegenüber den bisher bekannten Reagentien verschiedene Vorteile, da es wasserlöslich und bei Zimmertemperaturen völlig beständig ist. Die Färbung ist innerhalb des p_H-Bereiches 1,7—4,4 konstant und zeigt keine Änderungen innerhalb 25—85°C. Zum Einstellen der p_H-Werte nimmt man am besten Salpetersäure oder Salzsäure ohne Zugabe von Acetat oder Tartrat. Auf 1 Pd sollen zur vollen Farbentwicklung 8 oder mehr Mole zugesetzt werden. Das Absorptionsmaximum des Komplexes liegt bei 413 mμ. Die Färbung folgt dem Beerschen Gesetz bei 420 mμ im Bereich 0,2—5 ppm

[1] Chem. and Ind. **1957**, 18—20. Atom. Energ. Res. Est., Harwell (England).
[2] Analyt. Chemistry **29**, 571—574 (1957). Univ. Chapel Hill, N. C. (USA).
[3] Analyt. Chemistry **29**, 397—400 (1957). National Chem. Lab., Poona (Indien).

Pd. Bei 430—450 mμ können größere Pd-Mengen bestimmt werden. Die Empfindlichkeit der Reaktion wurde in der Proberöhre (50 ml) zu 0,05 ppm ermittelt, während im Tüpfeltest 0,05 mμ Pd in 0,15 ml Lösung festgestellt werden können. Palladium bildet mit dem Reagens ein inneres Komplexsalz, das sehr beständig ist. Die Absorption ist nach 5 min konstant. Der Einfluß von Fremdionen ist gering, folgende Konzentrationen (ppm) sind ohne Störung zulässig: Ni (10), Cu (3), Fe^{II} (2), Fe^{III} (20), Co (2), Rh^{IV} (10), Ir^{III} (30), Pt^{IV} (40), Ru^{III} (1), Ag (75). — *Darstellung des Reagenses.* 8,6 g Sulfanilsäure werden in 40 ml 5%iger Natronlauge gelöst und mit 3,5 g $NaNO_2$ sowie 20 ml konz. Salzsäure unter Eiskühlung diazotiert. Das Diazoniumsalz wird mit einer Lösung von 5,4 g Phenylhydroxylamin in 125 ml 20%igem Äthylalkohol unter gutem Rühren und Kühlung versetzt. Zum Abpuffern wird portionsweise Na-Acetatlösung (50 g/100 H_2O) zugesetzt. Die Temperatur soll nicht über 0° C ansteigen. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Als Reagens dient eine 0,1%ige Lösung in Wasser. H. Zimmer

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Wasser. *Bei der Bestimmung des Permanganatverbrauches von Wasser und Abwasser* entsteht aus dem Kaliumpermanganat neben Mangan(II) auch immer Mangan(IV)-oxyd. In Gegenwart von Pyrophosphat in mineralsaurer Lösung gehen Mn^{II} und Mn^{IV} mit überschüssigem Permanganat quantitativ in das violettgefärbte Mn^{III}-Pyrophosphat über. Auf dieser Reaktion beruht das Verfahren von G. Gad und W. Hoppe[1], die den Permanganatverbrauch colorimetrisch oder durch Titration des Überschusses mit Eisen(II) bestimmen. — *Colorimetrische Bestimmung.* Man versetzt 100 ml der Wasserprobe mit 5 ml 25%iger Schwefelsäure, erhitzt zum Sieden, fügt 15 ml 0,01 n Permanganatlösung hinzu und kocht genau 10 min. Zur rasch gekühlten Lösung gibt man 3 g Natriumpyrophosphat und 2 ml $MnSO_4$-Lösung (40 g Mangan(II)-sulfat + 1 ml 25%ige Schwefelsäure im Liter), ergänzt mit dest. Wasser auf 100 ml, schüttelt und colorimetriert nach 10 min. Man wertet unter Benutzung einer Eichkurve aus, die mit 2, 5, 10 und 15 ml 0,01 n $KMnO_4$-Lösung unter den Analysenbedingungen gewonnen wird. Das Verfahren versagt in Wässern, deren Färbung bei Einwirkung von $KMnO_4$ nicht verschwindet. — *Titrimetrische Bestimmung.* Die Behandlung der Probe mit Permanganat erfolgt wie oben angegeben. Zur gekühlten, mit Pyrophosphat und Mangan(II) versetzten Lösung gibt man 2 Tropfen Diphenylaminlösung (0,1 g in 20 ml 85%iger Phosphorsäure bis zum Verschwinden der blauvioletten Färbung und titriert mit 0,01 n $FeSO_4$-Lösung, die man durch Lösen von 2,7890 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ zu 1 Liter in 5%iger $NaHSO_4$-Lösung hergestellt hat. (Der Salzgehalt erhöht die Titerbeständigkeit.) — *Die Bestimmung des Permanganatverbrauchs an Ort und Stelle* soll mit möglichst wenigen Geräten, also auch ohne Kochen durchführbar sein. Folgende Arbeitsweise hat sich bewährt. Man fügt zu 50 ml der Probe 8,0 ml 0,01 n Permanganatlösung und löst darin 9 NaOH-Plätzchen. Die eigentliche Erwärmung erfolgt nun durch Unterschichten und folgendes Umschütteln mit 5 ml konz. Schwefelsäure. Die Probe erwärmt sich auf etwa 60° C, man läßt zum Kühlen $^1/_2$ Std stehen, fügt 1—2 g Natriumpyrophosphat und 1 ml 40%ige $MnSO_4$-Lösung zu und titriert wie angegeben mit Eisen(II)-sulfatlösung gegen Diphenylamin.

[1] Gesundheits-Ing. 77, 343—345 (1956). Bundesgesundheitsamt, Inst. f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin.

Tabellen zeigen die gute Übereinstimmung der Methoden untereinander und mit den Standardmethoden. H. KURTENACKER

Über die komplexometrische Wasserhärtebestimmung, insbesondere bei Gegenwart störender Ionen berichtet W. NIELSCH[1]. — *Härtebestimmung in phosphathaltigen Wässern.* Um das Ausfallen der Phosphate von Ca und Mg zu verhindern, versetzt man 100 ml des zu untersuchenden Wassers nach Zugabe eines kleinen Überschusses (0,5 ml) 0,1 n Salzsäure und Verkochen der Kohlensäure mit einem gemessenen Überschuß an 0,0178 m Lösung von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA), gibt erst dann die für die Titration notwendige Menge alkalischer Pufferlösung oder Natronlauge zu und titriert den unverbrauchten ÄDTA-Rest zurück. Die Menge der ÄDTA-Lösung richtet sich nach der vorhandenen Härte (0—10° dH ···20 ml, 10—20° dH···40 ml ÄDTA-Lösung). Bei der Bestimmung der Gesamthärte erfolgt die Rücktitration mit Magnesiumlösung (3,619 g Magnesiumchlorid im Liter), nachdem man mit 5 ml der üblichen NH_3-NH_4Cl-Pufferlösung auf p_H 9,5 bis 10 gebracht und Eriochromschwarz T als Indicator zugesetzt hat. Zur Bestimmung der Kalkhärte titriert man mit Calciumlösung (3,065 g Calciumsulfat im Liter) nach Zusatz von 0,2 ml 30%iger Natronlauge und Murexidindicator zurück. Zur Bestimmung der Magnesiahärte kann die austitrierte Lösung von der Kalkhärtebestimmung benutzt werden, indem man den Indicator durch Aufkochen mit 0,5 ml 25%iger Salzsäure zerstört und dann wie bei Bestimmung der Gesamthärte weiter verfährt. — *Zur Titration der Härte in schwermetall- und aluminiumhaltigen Wässern* werden die Schwermetalle (besonders Eisen) mit Pyrrolidinodithiocarbaminat gefällt und anschließend mit Chloroform extrahiert. Aluminium wird mit Triäthanolamin getarnt. — Bestimmung der Gesamthärte. Die abgekühlte Wasserprobe, in der die Alkalität titriert und die Kohlensäure verkocht worden ist, wird mit 0,5 g staubfein zerriebenem pyrrolidinodithiocarbaminsaurem Natrium versetzt. Man schüttelt gut durch und extrahiert 3mal mit je 25 ml Chloroform. Zur wäßrigen Phase gibt man 20 ml Triäthanolamin (Qualität für komplexometrische Titrationen, 30 ml auf 100 ml verdünnt), 10 ml Ammoniakpufferlösung und 0,2 g Eriochromschwarz-T-Indicator (1 g Farbstoff + 500 g NaCl) und titriert mit 0,0178 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbwechsel von Rotviolett nach Blau. — Bestimmung der Magnesiahärte. Die austitrierte Lösung der Gesamthärtebestimmung wird zur Zerstörung des Eriochromschwarz T-Indicators mit 2 ml 30%iger H_2O_2-Lösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Wasserstoffperoxyd wird verkocht, die erhaltene Lösung auf 50° C abgekühlt, mit 5 ml 30%iger Natronlauge auf p_H 12—13 gebracht und nach Zugabe von 0,2 g Murexidindicator (1 g Farbstoff + 100 g NaCl) mit 0,0178 m Calciumlösung bis zum Farbumschlag des Indicators titriert. Die verbrauchten Milliliter Calciumlösung entsprechen der Magnesiahärte. — Bestimmung der Kalkhärte. Man versetzt 100 ml der Probelösung mit 20 ml Triäthanolamin (soweit außer Eisen noch andere Schwermetalle vorhanden sind, muß auch hier vorher mit pyrrolidindithiocarbaminsaurem Natrium gefällt und mit Chloroform ausgeschüttelt werden), 0,2 ml 30%iger Natronlauge und 0,2 g Murexidindicator und titriert mit 0,0178 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag nach Blauviolett. Geringe störende Metallverunreinigungen können, wie ausführliche Versuche zeigen, durch Zusatz bestimmter Reagentien (KCN, Na_2S, Triäthanolamin, Mercaptopropanol) direkt getarnt werden (vgl. auch [2]). — Über Anwendungsmöglichkeiten der komplexometrischen Calcium- und Magnesiumbestimmung in verschiedenen *biologischen und technischen Produkten* wird in der Originalarbeit ein ausführlicher Überblick gegeben. K. MACHNER

[1] Glas-Email-Keramo-Technik **7**, 287—291, 331—335 (1956). Seelze/Hann.

[2] NIELSCH, W.: Glas-Email-Keramo-Technik **6**, 73 (1955); vgl. diese Z. **151**, 373 (1956).

Die Aluminiumbestimmung in eisenhaltigen Industriewässern führt K. Goto[1] photometrisch aus, indem das Aluminium bei p_H 5—9 als Oxinatkomplex in Chloroform extrahiert und die Extinktion der Chloroformlösung gemessen wird[2]. Der Verf. verwendet zur Maskierung des Eisens im Gegensatz zu K. Motojima[3] *o-Phenanthrolin*. Die Aluminiumbestimmung wird gestört durch Zirkonium, Molybdän(VI), Vanadium(V), Antimon, Wismut, Cadmium, Barium, Kobalt, Kupfer, Blei, Quecksilber(I) und -(II), Zinn(II), Titan, Uran und Zink. — *Ausführung.* Zu 30 ml der Probelösung, die weniger als 4 mg Al je Liter enthalten sollen, fügt man 0,5 ml Salzsäure (1:10) und 1 ml 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung. Man erwärmt, kühlt ab, fügt 3 ml 0,12%ige o-Phenanthrolinlösung (reicht aus zur Maskierung von 9 mg Fe/Liter) und 0,5 ml 40%ige Natriumacetat-Trihydratlösung zu, versetzt weiterhin mit 3 ml einer 8-Oxychinolinlösung, die 2 g Oxin und 5 ml Eisessig in 200 ml Lösung enthält, und 2 ml der Natriumacetatlösung, und extrahiert mit 10 ml Chloroform im Scheidetrichter durch 1 min langes Schütteln. Den Extrakt wäscht man mit Wasser, trocknet ihn mit 1 g wasserfreiem Natriumsulfat und mißt die Absorption bei 400—420 mμ.

Zur Fluoridbestimmung in Wasser destillieren R. P. Curry und M. G. Mellon[4] aus schwefelsaurer Lösung als SiF_4 im Stickstoffstrom in einen Natriumborat-Borsäure-Puffer, und photometrieren das lösliche Silicat nach Überführung in Molybdänblau. Die Methode eignet sich für 0,1—2 mg Fluor mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$. Borat und Acetat stören bei Anwesenheit in 500fachem Überschuß. Bei 20fachem Überschuß stört Borat nicht mehr. Die neue Fluoridbestimmungsmethode hat gegenüber den bekannten Farblackmethoden den Vorteil, daß weniger störende Ionen existieren. — *Ausführung.* Man bringt 1 l Wasser mit NaOH auf p_H 9, verdampft dann in einer Eisenschale auf etwa 50 ml, die man in den Destillierkolben (Abb. 1) überträgt und hier nahezu zur Trockne bringt. Der Destillierkolben enthält eine Anzahl geätzter Kugeln aus weichem Glas, um mit dem Fluor SiF_4 zu bilden. Die Vorlage *D* wird mit 80 ml Pufferlösung (10 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ in 500 ml H_2O, mit 6n Salzsäure auf p_H 8,5 eingestellt) beschickt. Durch *B* wird Stickstoff mit der Geschwindigkeit 125 ml/min eingeleitet. Man läßt dann durch *C* 50—60 ml konz. Schwefelsäure fließen und beginnt 2—3 min

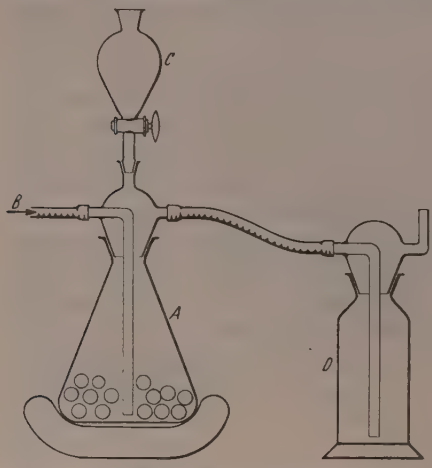


Abb. 1. Destillationsapparatur zur Fluoridbestimmung in Wasser nach Curry u. Mellon

[1] Chem. and Ind. **1957**, 329. Hokkaido Univ., Sapporo (Japan).

[2] Gentry, C. H. R., und L. G. Sherrington: Analyst **71**, 432 (1946); vgl. diese Z. **128**, 331 (1948).

[3] J. chem. Soc. Japan **76**, 903 (1955).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 1567—1570 (1956). Univ. Lafayette, Ind. (USA).

später mit dem Erhitzen. In etwa 30 min soll eine Temperatur erreicht sein, bei der Wasser und SO_3 zu entweichen beginnt. Diese Temperatur soll etwa 15 min beibehalten werden. Nach beendeter Destillation wird der Inhalt der Vorlage in einem 100 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wird mit 10n Natronlauge auf p_H 6—8 gebracht, mit 2 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung und 1 min später mit 1 ml 1 : 1 verdünnter Salzsäure versetzt. Der p_H Wert der Lösung soll jetzt 1,5 $\pm$ 0,3 sein. Nach 3 min fügt man 2 ml Reduktionslösung zu, die durch Lösen von 1,0 g 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure + 2 g Natriumsulfit in 100 ml Wasser und Zufügen dieser Lösung zu einer Lösung von 60 g Natriumhydrogensulfit in 300 ml Wasser hergestellt wird. Man läßt zur Entwicklung der blauen Farbe 10 min stehen und mißt dann bei 700 mμ gegen Wasser. Zur Aufstellung der Eichkurve, die eine Gerade ist, dienen NaF-Lösungen mit Fluorgehalten von 0,10—2,00 mg Fluor, die der gleichen Behandlung unterzogen werden wie die Analysenprobe.

K. Brodersen

Eine Methode zur spektrometrischen Analyse des Thoriums und einiger Seltener Erden (Ce, La, Pr, Nd) in Magnesiumlegierungen wird von E. J. Hunemorder und T. M. Hess[1] beschrieben. Da die qualitative Zusammensetzung der Legierungszusätze stark schwanken kann, müssen die einzelnen Seltenen Erden getrennt bestimmt werden, eine summarische Bestimmung ist nicht ausreichend. Die Analyse, die ausführlich beschrieben wird, erfolgt nach dem üblichen Verfahren an gegossenen und abgedrehten Proben (4,5 mm ⌀) mit einer energiearmen gesteuerten Funkenentladung (24 kV, 3 A, 0,001 μF, 425 μH, 3 mm Elektrodenabstand). Die große Zahl der Linien in den Spektren der Seltenen Erden erfordert ein erhöhtes Auflösungsvermögen. Es wird ein selbstgebautes 2-m-Gitterspektrometer benutzt (8,5 Å/mm in 1. Ordnung) mit direkter photoelektrischer Registrierung der Linienintensitäten (Analysenlinien sind angegeben; Ce 4149,9 Å und Zr 4149,2 Å werden noch aufgelöst). Das Verfahren liefert zufriedenstellende Ergebnisse, dritte Partner üben entweder nur einen geringen Einfluß aus oder werden (z. B. Zn, Mn) durch korrigierte Eichkurven berücksichtigt. Die Eichung erfolgt an Hand größerer erschmolzener Proben (15 kg), deren Gehalt naßchemisch kontrolliert wird, der Spektrenuntergrund wird nicht berücksichtigt. Beim Vergleich chemischer und spektroskopischer Analysendaten ergeben sich Differenzen von $< 3\%$ des Absolutgehaltes.

G. Bergmann

Über ein Verfahren zur spektrographischen Bestimmung sehr kleiner Bleigehalte in Chrommetall und Chromoxyd berichten J. Niebuhr und C. Pothmann[2]. Die Verff. schildern zunächst die Gewinnung von Standardproben, zu deren Herstellung sie von reinem metallischem Chrom ausgehen. Dieses wird in Salzsäure (1 : 1) gelöst und auf 25 mg/ml verdünnt. 40 ml dieser Lösung werden dann entsprechende Mengen einer Bleinitrat-Lösung zugesetzt, und abgestufte Bleikonzentrationen zwischen 0,001% und 0,017% Pb hergestellt. Die so gewonnenen Lösungen werden mit 4 ml Schwefelsäure versetzt, zum Kochen gebracht, 2 ml Salpetersäure werden zugefügt und es wird zur Trockne eingedampft. Nach dem Abrauchen der Schwefelsäure und $^1/_2$stündigem Glühen bei 800° C ist das Chromsulfat praktisch in Chromoxyd übergeführt. Auf diese Weise ist es als Chromträger sehr hitzebeständig gemacht worden, so daß der Bleigehalt nun im zweiten Teil des Arbeitsganges abdestilliert und spektrochemisch bestimmt werden kann. Metallisches Analysenmaterial wird analog verarbeitet. Liegt die Analysenprobe schon als Chromoxyd vor, so kann diese unmittelbar in folgender Weise untersucht werden: 100 mg des

[1] Analyt. Chemistry 29, 236—238 (1957). Dow Chemical Co., Midland, Mich. (USA).

[2] Arch. Eisenhüttenwes. 28, 13—15 (1957). Ges. f. elektrometallurg. u. chem. Forsch. Nürnberg.

fein pulverisierten Chromoxyds werden in einen Graphittiegel von 7,5 mm lichter Weite und 14 mm Tiefe eingewogen. Der Tiegel wird durch einen konischen Deckel mit einer Bohrung von 3 mm ⌀ verschlossen. Gegen den sehr dickwandigen Boden des Tiegels lassen die Verff. von einer unteren Gegenelektrode aus einen Gleichstrombogen von 13 Amp. Kurzschlußstrom brennen. Dadurch wird der Tiegel mit seiner Füllung so hoch erhitzt, daß das Blei aus dem Analysenmaterial bzw. der Standardprobe herausdestilliert und aus der Bohrung des Tiegeldeckels entweicht. Oberhalb des Tiegeldeckels befindet sich eine andere Gegenelektrode aus reinster Spektralkohle, von der aus ein zweiter Lichtbogen gegen den Tiegeldeckel brennt, in dem nun die Anregung zum spektralanalytischen Nachweis erfolgt. Der Tiegel ist für beide Lichtbögen als Anode geschaltet. Für die Auswertung verwenden die Verff. die Pb-Linie 2833,07 Å und als Bezugslinie die „Bandenlinie" 2833,5 Å, über deren Zuordnung sie sich jedoch nicht äußern. Ihr Intensitätsverhältnis liefert über eine an Hand der Standardproben aufgestellte Eichkurve den gesuchten Bleigehalt. Die relative Standardabweichung wird für Konzentrationen von etwa 0,01% Pb in Cr zu 15% und für etwa 0,001% Pb in Cr zu 35% angegeben. J. VAN CALKER

Zur spektralphotometrischen Bestimmung mittlerer Tellurgehalte in metallischen und oxydischen Proben sowie in Lösungen eignet sich nach M. W. HANSON, W. C. BRADBURY und J. K. CARLTON[1] die gelbe Färbung, welche sich in Lösungen von Tellur (IV) nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure ausbildet. Dieser Färbung liegt ein Absorptionsmaximum bei 376 mμ zugrunde, dessen molare Extinktion in 9—12 n Salzsäure praktisch konstant ist, zu kleineren Salzsäurekonzentrationen jedoch rasch abfällt. Die bei dieser Wellenlänge gegen konzentrierte Salzsäure gemessenen Extinktionen (Beckman-DU-Spektralphotometer, 1 cm-Quarzküvetten) folgen dem Beerschen Gesetz mindestens bis zu Gehalten von 12 mg TeO_2/100 ml. Unter den Versuchsbedingungen stören zahlreiche Ionen infolge ihrer Absorption im gleichen Spektralbereich oder infolge Niederschlagsbildung auch dann, wenn ihre Konzentrationen in der Größenordnung der Tellurkonzentration liegen (< 10 mg/100 ml), nämlich die Ionen Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{+}, Cu^{2+}, Sn^{2+}, Ce^{4+}, VO_3^{3-}, $Cr_2O_7^{2-}$, SeO_3^{2-} und J^{-}. Geringere Störungen verursacht Bi^{3+}. Die Störung durch Eisen kann nicht durch Maskierung mittels Phosphat behoben werden. Kobalt, Nickel und Blei stören nicht. — *Arbeitsvorschrift.* Bei oxydischem Material löst man die Einwaage mit einem Gehalt von 1—120 mg Tellur(IV)-oxyd in einem 100 ml-Meßkolben in konzentrierter Salzsäure und verdünnt mit konz. Salzsäure bis zur Marke. Einen aliquoten Anteil von 10 ml dieser Lösung überführt man in einen zweiten 100 ml-Meßkolben, füllt wieder mit konz. Salzsäure bis zur Marke auf und mißt die Extinktion der Lösung bei 376 mμ gegen konzentrierte Salzsäure. Die zugehörigen Konzentrationswerte entnimmt man einer Eichkurve, die in gleicher Weise mit reinem Tellur(IV)-oxyd aufgestellt worden ist. — Metallische Proben (Tellurmetall) werden in möglichst wenig heißer, konzentrierter Salpetersäure gelöst. Tellur(VI) wird durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure zu Te^{IV} reduziert. In beiden Fällen dunstet man die Lösung mit konz. Salzsäure unterhalb 100° C zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit konz. Salzsäure zu einem Volumen von 100,0 ml auf und mißt die Extinktion in der beschriebenen Weise. — Mit dem hier beschriebenen Verfahren können in Abwesenheit störender Ionen Tellurgehalte von 5,00 mg TeO_2/100 ml mit einer Standardabweichung von ± 0,01 mg bestimmt werden. H. HABTKAMP

Stahl. N. A. AGRINSKAJA[2] beschreibt eine *colorimetrische Bestimmungsmethode des Aluminiums mit Stilbazo in Stahl und Gußeisen*, die noch 0,01 μg Al/ml neben großen

[1] Analyt. Chemistry **29**, 490—491 (1957). Univ. Fayetteville, Ark. (USA).

[2] Zavodskaja Laborat. **23**, 279—280 (1957) [Russ.]. Polytechn. Inst. Novočerkassk.

Mengen Fe^{3+} und Cr^{3+} bzw. 0,01% Al im Stahl zu erfassen gestattet. — *Arbeitsgang.* 0,05 g Stahl oder Roheisen werden in einer Porzellanschale in 6 ml Salzsäure (1:5 verd.) gelöst. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand schwach geglüht. Danach wird er in dest. Wasser mit 0,25 ml Salzsäure (1:5) gelöst und in einen 25 ml-Meßkolben gefüllt (bei Roheisen wird vorher filtriert). In den Meßkolben gibt man 1 ml 10%ige Ascorbinsäurelösung, 10 ml Acetatpuffer p_H 5,65 (1710 ml 0,2 n Natriumacetatlösung + 290 ml 0,2 n Essigsäure), 3 ml 0,08%ige Stilbazolösung und füllt mit dest. Wasser auf. Nach 5 min wird bei 520 mμ (Grünfilter oder Flüssigkeitsfilter mit 80%iger Kupfersulfatlösung) photometriert. Mit Al-freiem Stahl und einer gewogenen Alaunmenge wird vorher eine Eichkurve aufgenommen, bei chromlegierten Stählen mit einem Gehalt von mehr als 0,5% Cr muß ein entsprechender Stahl zur Aufstellung der Eichkurve verwendet werden. Mangan, Kobalt, Nickel, Molybdän, Wolfram und Vanadin stören in den gewöhnlich im Stahl vorkommenden Mengen nicht.

Bestimmung hochdisperser Carbide von Vanadium, Molybdän und Titan im Stahl. N. M. Popova, A. F. Platonova, L. B. Zaslavskaja und M. F. Rybina[1] haben die Löslichkeit der hochdispersen Carbide in Salzsäure untersucht. Infolge der hohen Oberflächenaktivität ist die Löslichkeit in kochender verd. Salzsäure beträchtlich. Zur Bestimmung der Carbide werden die Stahlproben deshalb anodisch in 1 n KCl-Lösung mit 0,5% Citronensäure und einer Stromdichte von 0,02 A/cm² gelöst. Die Löslichkeit des erhaltenen Carbidniederschlags in wäßriger verd. Salzsäure nimmt von Mo-Carbid über Ti- nach V-Carbid zu. In alkohol. Salzsäure oder in Gegenwart von Alkohol steigt die Löslichkeit beträchtlich. Sie ist ferner abhängig von der Vorbehandlung des Carbidniederschlages, wie Waschen mit Alkohol. Zementit wird abgetrennt, indem man entweder mit sehr verd. Salzsäure (0,1—0,5% HCl) kocht und so den Zementit löst, oder mit alkohol. Wasserstoffperoxydlösung kocht und den Zementit zurückbehält. Die Löslichkeit der verschiedenen Carbide ist abhängig von der Dispersität. Das Verfahren ermöglicht die Abschätzung des Anteils an hochdispersen Carbiden in Stählen. Der Einfluß der hochdispersen Carbide auf die Härtung des Stahls wird besprochen. W. Böhm

Für die Schnellbestimmung von Kalk für die Eisenverhüttung durch *Titration mit Äthylendiamintetraacetat* (ÄDTA) empfehlen S. Hirano und M. Kurobe[2] folgende *Arbeitsweise:* Man zersetzt 0,3 g der Substanz mit 15 ml Überchlorsäure, dampft zur Trockne ein, um SiO_2 in die unlösliche Form zu überführen, und verdünnt auf 250 ml. 25 ml davon neutralisiert man mit Natronlauge, maskiert Eisen und Aluminium durch 3—4 ml Triäthanolamin, fügt 3 ml 1 n Natronlauge hinzu und titriert mit einer 0,1 m ÄDTA-Lösung gegen Dotite MX als Indicator. — Man kann auch 0,03—0,04 g Substanz mit 5 ml Überchlorsäure und 4 ml Flußsäure aufschließen. Dann vertreibt man die Flußsäure, neutralisiert mit Natronlauge und titriert nach Zugabe von Triäthanolamin wie oben beschrieben. — Enthält die Probe mehr als einige Prozente Manganoxyd, so zersetzt man 0,03—0,05 g mit 15 ml Salpetersäure, gibt festes $KClO_3$ hinzu, filtriert vom ausgeschiedenen Braunstein und verfährt weiter wie oben. — Das Verfahren, welches für die Schlacken von Bessemer- und Siemens-Martinöfen (rund 40% CaO) angewandt worden ist, kann in 10 min ausgeführt werden. Die Genauigkeit beträgt ± 0,5 abs. % CaO. G. Denk

Flammenphotometrische Bestimmung geringer Mengen Bariumsulfat in silicathaltigem Material. E. Pungor und E. É. Zapp[3] haben zur Probenvorbereitung

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 269—272 (1957) [Russisch].

[2] Jap. Analyst **5**, 680—684 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Nagoya Univ. (Japan).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 150—158. Univ. Budapest (Ungarn).

für die flammenphotometrische Barytbestimmung in silicathaltigen Mineralien eine Aufschlußmethode ausgearbeitet, bei der der abschließend resultierende Alkaligehalt in der Lösung 0,1 Mol/l nicht überschreitet. — In einem Platintiegel werden zu dem 0,01—0,02 g Bariumsulfat enthaltenden Material 0,05 g Siliciumdioxyd, 3 ml Jodwasserstoffsäure, 3 ml Fluorwasserstoffsäure und 0,5 g Oxalsäure gegeben. Unter dem Abzug wird das Gemisch auf einem Wasserbad zur Trockne eingedampft und anschließend nochmal mit 3 ml Jodwasserstoff- und zweimal je 3 ml Fluorwasserstoffsäure versetzt. Nachdem wieder bis zur Trockne eingedampft ist, wird die Substanz auf dem Sandbad $^1/_2$ Std auf 200—300° C gehalten und dann in 20%iger Salzsäure in der Wärme gelöst. Bei der Wellenlänge 870 mμ wird der Bariumgehalt mit einem Beckman-Flammenphotometer bei Spaltbreiten zwischen 0,1 und 0,5 mm gemessen. Zur Lichtanregung dient eine Knallgasflamme (Wasserstoffdruck 0,21 atü, Sauerstoffdruck 1,61 atü). Gegebenenfalls müssen Störungen, die durch Aluminium oder durch den Phosphorgehalt der beim Aufschluß verwendeten Jodwasserstoffsäure auftreten, durch einen Überschuß an Aluminiumchlorid umgangen werden. Die Verff. geben folgenden Reaktionsablauf für den Aufschluß an: Das Gleichgewicht zwischen dem Bariumsulfat und der aus Fluorwasserstoff und Siliciumdioxyd entstandenen Kieselfluorwasserstoffsäure einerseits und dem sich bildenden Bariumsilicofluorid und der Schwefelsäure andererseits verschiebt sich durch die langsame Reduktion der entstehenden Schwefelsäure durch Fluorwasserstoff zu schwefliger Säure ständig weiter, bis alles Barium als Silicofluorid vorliegt, das mit der Oxalsäure unter Bildung von Bariumoxalat reagiert. Bei der abschließenden Erhitzung auf 200—300° C entsteht Bariumcarbonat, das zur flammenphotometrischen Bestimmung in Salzsäure gelöst wird. Der Reaktionsverlauf wurde durch Versuche bestätigt. F. Rosendahl

Über die spektralanalytische Bestimmung kleiner Vanadiummengen in kompliziert zusammengesetzten Silicaten berichten T. M. Moroškina und V. K. Prokofjev[1]. Die Analyse wird im Wechselstrombogen mit Zusatzwiderstand (80 kΩ) und Abramson-Zusatz im Autokollimations-Spektrographen von Hilger nach dem Verfahren der Zusätze durchgeführt. 50 mg Kupferpulver oder ein Gemisch von Cu + SiO_2 (1 : 4) wird mit 0,1 ml der zu prüfenden Lösung getränkt, in reduzierender Flamme zu einem Regulus verschmolzen und zwischen Kohle- oder Cu-Elektroden verdampft, wobei die Linien V 3183,98 — Mo 3170,35 Å (als innerer Standard) gemessen werden. Überlagerungen von Linien werden vermieden, die Grundstrahlung wird ausgeschaltet und die Zugaben an Vanadium erfolgen in der gleichen Höhe, wie sie in der Prüflösung vorliegen. Zur Prüfung der Empfindlichkeit des Verfahrens wird der Prüfstoff mit Cu-Pulver vermischt. Die Analyse dauert einschließlich der Vorbereitung der Proben 8 Std. Die Ergebnisse werden durch colorimetrische Bestimmungen nach dem Phosphorwolframatverfahren (mit Blaufilter) kontrolliert. Die Beimengungen im Prüfstoff — U, Fe, Al, Mg, Ca, Mn, Ti — stören nicht. Die Analysen beziehen sich auf Vanadiumgehalte von 0,01—0,08%. A. v. Wilpert

Zur Methodik der Fluorbestimmung in Silicaten geben Ju. V. Moračevskij und Je. N. Jegorova[2] Hinweise. Die Untersuchung umfaßt die Bestimmung kleiner Fluormengen in Silicaten mit Zirkonalizarinlack sowie die Bestimmung großer Fluormengen durch Fällung als PbFCl. *Bei der Bestimmung kleiner Fluormengen mit Zirkonalizarinlack* ergeben die Versuche, daß die nicht genügend abgeschiedene

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 714—716 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Ždanov-Univ., Leningrad.

[2] Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim., **1956**, 1320—1328 [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR, Inst. für Silicatchemie.

Kieselsäure die Farbreaktion beeinträchtigt. Daher wird empfohlen, die Vergleichslösungen mit der gleichen Menge SiO_2 zu versetzen. Bei der Extraktion der Sodaschmelze mit Wasser wird der völlige Übergang des Fluors in die wäßrige Lösung durch Zusatz von SiO_2 gewährleistet, deren Menge in Abwesenheit von Al nicht den 2,5—3fachen Überschuß der in der Probe befindlichen CaF_2-Menge, sondern nur $^1/_{20}$ dieser Menge betragen soll; im Beisein von Al jedoch soll die zugesetzte SiO_2-Menge jene des vorhandenen Al mengenmäßig etwas übertreffen. — *Bei der Bestimmung großer Fluormengen als PbFCl* soll die zu fällende Lösung nicht über 50 mg SiO_2 enthalten. Größere SiO_2-Mengen sind durch Ammoniumcarbonat und noch einmal mit ZnO-NH_3 zu entfernen, da sonst die Fällung als PbFCl verzögert oder unvollständig wird. Gegenwart von Aluminiumhydroxyd verhindert die vollständige Ausfällung, jedoch wird durch 3—4 mg Al_2O_3 nur etwa 1 mg F in Lösung gehalten, eine Menge, die bei größerem F-Gehalt vernachlässigt werden kann. — Diese Hinweise ermöglichen bei Massenanalysen ein vereinfachtes Bestimmungsverfahren für Fluor. A. v. Wilpert

Bei der Analyse von Berylliumerzen reichern B. C. Cyvina und N. K. Davidovič[1] Beryllium an, indem sie es durch Fällung als Phosphat in Gegenwart von ÄDTA von anderen Elementen trennen, die komplex in Lösung bleiben. Bei sehr kleinen Be-Mengen wird Beryllium zusammen mit Titan als Phosphat gefällt. Titan stört die colorimetrische Bestimmung des Be mit Beryllon nicht. — *Analysengang.* Je nach BeO-Gehalt werden 0,2—0,5 g feingepulvertes Erz in einer Platinschale mit 5 ml Flußsäure erwärmt. Nach dem Eindampfen schmelzt man den Rückstand mit 3—4 g Kaliumhydrogenfluorid auf einer Heizplatte und erhitzt dann bei 700—800° C 7—10 min im Muffelofen. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 10 ml Schwefelsäure (1:1), dampft bis zum Verschwinden der SO_3-Nebel ein und erhitzt in einem Muffelofen auf 500—600° C bis zur klaren Schmelze. Nach Abkühlung spült man den Inhalt mit 50—60 ml 5%iger Salzsäure in ein 200 ml-Becherglas und erwärmt bis zur völligen Lösung, der man nach Abkühlung 2 ml 0,2%ige $TiCl_4$-Lösung, 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure, 10 ml 15%ige ÄDTA-Lösung und 10 ml 10%ige Ammoniumphosphatlösung zusetzt. Die Lösung wird mit verd. Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion gegen Methylorange abgestumpft und nach Zugabe von 10 ml 15%iger Natriumacetatlösung 2—3 min gekocht. Nach 1—1,5 Std wird der Niederschlag von der abgekühlten Lösung durch ein hartes Filter abfiltriert, 2—3mal mit kaltem Wasser gewaschen, dann in 10—20 ml heißer Salzsäure (1:4) gelöst. Man vereinigt die Waschwässer mit der Lösung, gibt 2,5 ml 3%ige Wasserstoffperoxydlösung zu und neutralisiert tropfenweise mit 20%iger Natronlauge bis zum Verschwinden der gelben Farbe des Titanperoxyds. Eine auftretende Trübung wird durch 1—3 Tropfen Natronlauge beseitigt und die Lösung je nach dem BeO-Gehalt in einen Meßkolben von 50 ml (0,001—0,01% BeO), 100 ml (bis 0,07% BeO) oder 250 ml (über 0,07% BeO) gebracht. Dazu gibt man aus einer Pipette 20%ige Natronlauge, und zwar 1,25 ml in den 50 ml-Kolben, 2,5 ml in den 100 ml-Kolben und 6,25 ml in den 250 ml-Kolben, so daß die Lösungen etwa 0,12 n (0,5%ig) an NaOH werden. Man füllt zur Marke auf, filtriert, nimmt je nach BeO-Gehalt 5 bis 20 ml der Lösung ab, so daß in der zu colorimetrierenden Lösung nicht mehr als 20 μg und nicht weniger als 2 μg BeO vorliegen. Man gibt sie in einen 50 ml-Zylinder mit 20 mm Durchmesser, setzt 1 ml einer 0,01%igen Lösung von Beryllon zu, rührt um und colorimetriert nach 10—15 min. Die Färbung mit Beryllon hält sich 10—18 Std. W. Böhm

Eine röntgenspektrometrische Methode zur schnellen und zuverlässigen Strontiumbestimmung in Calciummineralien hat C. A. Lucchesi[2] ausgearbeitet. Die

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 280—282 (1957) [Russisch].

[2] Analyt. Chemistry **29**, 370—373 (1957). Shell Development Co., Houston, Tex.

Probe wird fein gemörsert (200 mesh) und homogenisiert. Zu 100 mg Substanz (z. B. Anhydrit) werden 100 mg strontiumfreier Anhydrit zugemischt, dem man 0,4% Yttrium beigemengt hat. Yttrium, das als Referenzelement benutzt wird, eignet sich besonders dazu, da es an sich nicht in der Probe enthalten ist und als Element mit der nächsthöheren Ordnungszahl ungefähr die gleiche Anregungsspannung wie das Strontium besitzt. Dadurch erübrigt sich eine Korrektur für Absorptionsverluste durch die Matrix. Die Untersuchungen werden durchgeführt mit dem Fluorescenzzusatzgerät zum Röntgendiffraktometer der North American Philips, das mit einer Machlett-OEG-50-Wolframröntgenröhre (45 kV; 30 mA) ausgerüstet ist. Wegen des hohen Reflexionsvermögens wird ein Lithiumfluoridkristall benutzt. Der Probenhalter wird aus 2S-O Aluminium gefertigt, da dessen eigene Fluorescenzstrahlung vernachlässigbar ist und es einen geringen Streuquerschnitt besitzt. Die pulverisierte Probe wird in eine 0,397 mm tiefe Aussparung von 17,5 mm Durchmesser eingefüllt. Die Intensitäten der $K\alpha$-Linien von Strontium und Yttrium werden mit einem Geigerzählrohr gemessen, indem die Zeit bestimmt wird, in der je 6400 Impulse stattfinden. Als Eichproben werden Anhydritproben mit 0; 0,1; 0,2; 0,3 und 0,4% Strontium verwendet, denen in der gleichen Weise wie den zu untersuchenden Proben der yttriumhaltige Anhydrit zugesetzt wird. In dem erfaßten Konzentrationsbereich läßt sich eine Eichgerade aufstellen. Vor der Analyse wird der interessierende Wellenlängenbereich registriert, um etwaige Störungen feststellen und den ungefähren Gehalt abschätzen zu können. Krypton, Niob, Uran, Thorium und Rubidium kommen als Störelemente in Frage. In einer Nebenuntersuchung wird festgestellt, daß die Intensität der Linien mit abnehmender Korngröße anwächst. Allerdings steht für kleinere Korngrößen als 200 mesh der Aufwand an Arbeit in keinem Verhältnis mehr zum Intensitätsgewinn. Zur Homogenitätskontrolle wird eine Meßwertstatistik durchgeführt. Die absolute Standardabweichung wird mit 0,005% Strontium angegeben. F. Rosendahl

Die Bestimmung kleiner Zinkmengen in Erzen und Metallen mit hohem Eisengehalt beschreibt N. P. Strelnikova[1]. Zink wird mit Isoamylalkohol als Rhodankomplex extrahiert. Eisen wird vorher aus 9 n salzsaurer Lösung mit Amylacetat entfernt. Nickel und Kobalt können durch Ausschütteln des Isoamylauszuges mit wäßrigem Ammoniak abgetrennt werden. Kupfer wird mit Thiosulfat komplex gebunden. — *Analysengang.* Man erhitzt 1 g Probe 5—10 min mit 15 ml Salzsäure, gibt 6—7 ml Salpetersäure hinzu und erhitzt weiter, bis der größte Teil der Säuren entfernt ist. Nach Zusatz von 15 ml Schwefelsäure (1:1) dampft man bis zur Nebelbildung ein, löst nach dem Abkühlen die Sulfate mit 60—80 ml Wasser, filtriert in einen 200 ml-Meßkolben und wäscht den Rückstand mit 1%iger heißer Schwefelsäure und danach mit Wasser. Nach Auffüllen des Meßkolbens werden je nach dem Zinkgehalt 2—5 ml abgenommen, zur Trockne verdampft und in einem Scheidetrichter nach Zusatz von 12 ml konz. Salzsäure (D 1,19) und etwa 4 ml H_2O mit 3 ml Amylacetat 10—15 sec geschüttelt. Das Ausschütteln wird mit weiteren 3 ml Amylacetat so oft wiederholt, bis die wäßrige Schicht farblos ist. Zum Extrahieren der Zinkspuren schüttelt man die eisenhaltigen organischen Auszüge mit 5—6 ml Salzsäure (1:1), vereinigt die salzsaure Lösung mit der obigen wäßrigen Schicht, gibt 1—2 Tropfen Methylorangelösung dazu, neutralisiert mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion und versetzt tropfenweise mit Schwefelsäure (1:1) bis zur sauren Reaktion. Die Lösung wird in einem Scheidetrichter von 150 ml mit 25 ml Wasser verdünnt und nach Zusatz von 10 ml Ammoniumrhodanidlösung (Konzentration nicht angegeben), 2—3 Tropfen Schwefelsäure (1:1) und 25 ml

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 277—278 (1957) [Russisch]. Bergmetallurg. Kombinat, Norilsk.

Isoamylalkohol einige Minuten geschüttelt. Die untere Schicht wird abgelassen, die alkoholische Schicht wird zum Waschen 4mal mit je 20 ml Wasser durchgeschüttelt. Zum Schluß schüttelt man 10—15 sec mit 10 ml verd. Ammoniak. Nach Entfernung der ammoniakalischen Schicht gibt man zur alkoholischen Schicht 3 Tropfen NH_4SCN-Lösung (Konzentration nicht angegeben) und 10 ml verd. NH_4OH und schüttelt nochmals 10—15 sec. Man vereinigt die ammoniakalischen Auszüge, setzt 2 Tropfen 0,1%ige Kongorotlösung zu und versetzt tropfenweise mit Schwefelsäure (1:4) bis zur Rotviolettfärbung. Dann setzt man 10 Tropfen 2%ige Hydroxylaminlösung zu, mischt gut durch und gibt tropfenweise Natriumacetatlösung bis zum Umschlag nach Rot sowie 20 Tropfen Überschuß dazu. Nun gibt man 20 Tropfen 50%iger Natriumthiosulfatlösung und darauf 10 ml 0,005%ige Dithizonlösung zu und schüttelt 2 min lang durch. Nach der Trennung gibt man die Zinkdithizonatlösung in eine Küvette, setzt 3 Tropfen Natriumacetatlösung hinzu, mischt und colorimetriert. W. Böhm

Zur Bestimmung kleiner Thalliumgehalte in Erzen entfernen I. A. Bljum und I. A. Uljanova[1] anwesendes Gold, Quecksilber und Antimon aus salzsaurer Lösung durch Zementation mit metallischem Kupfer. Das reduzierte Thallium wird rückoxydiert und mit Methylviolett colorimetriert. 0,0002—0,0003% Tl können auf diese Art in Erzen beliebiger Zusammensetzung bestimmt werden. Der Fehler beträgt bei der Bestimmung von 10 μg Tl 5—10%. — *Analysengang.* 1 g Erz mit einem durchschnittlichen Thalliumgehalt unter 0,002% wird mit 25—30 ml Königswasser 15—20 min auf dem Sandbad erhitzt und anschließend auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Zum Rückstand gibt man 10 ml konz. Salzsäure und wiederholt das langsame Eindampfen. Man nimmt nun mit 20 ml 2,5%iger Salzsäure auf, erhitzt zum Sieden, filtriert und wäscht den unlöslichen Rückstand mit Wasser, bis das Filtrat 30—35 ml beträgt. Wenn das Erz bedeutende Mengen Blei enthält, muß vor dem Filtrieren abgekühlt werden. In die siedende Lösung wird eine Spirale aus 2—3 mm starkem Kupferdraht getaucht, die vorher mit verdünnter Salpetersäure gereinigt und mit Wasser abgespült worden ist. Nach 2—3 min nimmt man die Spirale heraus, spült sie mit Wasser ab, reinigt sie, wenn die Oberfläche merklich dunkler geworden ist, und taucht sie wieder in die Lösung. Dies wiederholt man, bis die Spirale keine Veränderung mehr zeigt und läßt sie noch 5 min in der siedenden Lösung. Auf diese Art werden 10 mg Antimon, 10 mg Quecksilber und 1 mg Gold in etwa 15 min aus der Lösung entfernt. Beim Verdünnen der Lösung fällt, wenn die Probe größere Mengen Kupfer enthalten hat, Kupfer(I)-salz aus. Enthält die Probe nur wenig Eisen, gibt man 50 mg Fe^{3+} in Form einer $FeCl_3$-Lösung zu und versetzt die 20—25 ml betragende Lösung unter gutem Rühren tropfenweise mit Perhydrol bis zur Lösung des Cu^{I}-Niederschlages und noch mit 5—6 Tropfen im Überschuß. Nach 30—40 min überführt man in einen Scheidetrichter, verdünnt mit Wasser auf etwa 40 ml, gibt 10 Tropfen 0,2%ige Methylviolettlösung zu und extrahiert die gefärbte Thalliumverbindung mit 10 ml Toluol. Bei einem Tl-Gehalt von 7—10 μg (man schätzt die Menge aus der Farbintensität des Toluolauszuges), wiederholt man die Extraktion mit 10 ml Toluol und vereinigt die Auszüge; bei unbedeutendem Tl-Gehalt bringt man das Volumen mit Toluol auf 20 ml. Darauf wird mit Grünfilter photometriert. Bei Anwendung von reinem Toluol (Glasschliffe nicht einfetten!) ist die Färbung 24 Std beständig. W. Böhm

Über die Bestimmung des Bleigehaltes von Zirkonmineralien mit einem spektrographischen Verfahren berichten N. Saillard, G. Scheibling und A. Hée[2].

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 283—284 (1957) [Russisch]. Zentrallab. Trust „Uralcvetmetrazvedka".

[2] C. R. Acad. Sci. **244**, 609—611 (1957).

Die Arbeit befaßt sich ausschließlich mit den Wechselwirkungsmöglichkeiten der Analysenbestandteile, durch die erhebliche Fehler auftreten können. Die Verff. kommen schließlich dazu, Standardproben zur Gewinnung einer Eichkurve auf der Grundlage von pulverisiertem SiO_2, dem Bi als Bezugselement und abgestufte Menge Bleioxyd beigefügt werden, herzustellen. Es zeigt sich kein nennenswerter Unterschied, ob reines SiO_2 oder $SiO_2 + ZrO_2$ als Trägersubstanz verwendet werden. Als Analysenlinienpaar dient Pb 2833 Å/Bi 2898 Å. Leider enthält die Arbeit keinen Hinweis darauf, welches Anregungsverfahren angewandt wurde. Lediglich aus der Bemerkung, daß das Pulver in die Kathode eingefüllt wurde, darf wohl auf Grund allgemeiner Erfahrungen auf Bogenanregung geschlossen werden.

J. VAN CALKER

Quantitative IR-Analyse von Apatitgemischen. *In den IR-Spektren von Hydroxylapatit und von Fluorapatit* treten nach Messungen von R. B. FISCHER und CH. E. RING[1] im langwelligen (KBr-)Bereich je zwei charakteristische Absorptionsbanden auf (Fluorapatit: 16,6 μ; 17,5 μ; Hydroxylapatit: 16,6 μ; 17,8 μ), die wegen ihrer verschiedenen Intensität, Form und Lage zur quantitativen Bestimmung der beiden Substanzen nebeneinander oder auch im Gemisch mit einer dritten Substanz, z. B. Calciumfluorid, benutzt werden können. Bei der Analyse von binären Mischungen beider Apatite dient als Meßgrundlage der Quotient $E_{17,8}/E_{16,6}$ aus den Extinktionen bei 17,8 und 16,6 μ, die aus den gemessenen Durchlässigkeiten nach dem Grundlinienverfahren gewonnen werden. Dieser Quotient nimmt mit steigenden Gehalten an Fluorapatit rasch ab. — Bei Anwesenheit dritter Substanzen, die im Spektralbereich von 16—18 μ merklich absorbieren, wie z. B. Calciumfluorid, kann das Grundlinienverfahren nicht benutzt werden. In solchen Fällen zeichnet man in das Spektrum eine neue, willkürliche Grundlinie ein, die parallel zur Wellenlängenachse verläuft und die die Registrierkurve im Durchlässigkeitsmaximum (Absorptionsminimum) zwischen den beiden o. a. Banden gerade tangiert. Die Flächeninhalte der von dieser Geraden abgeschnittenen Bandenzipfel werden planimetriert; ihr Quotient dient als Eichgröße zur Ermittlung des Mischungsverhältnisses. — Verff. benutzten für die optischen Messungen ein Perkin-Elmer-IR-Spektrometer, Modell 21, mit NaCl- und KBr-Optik. Die Spektren wurden an Preßlingen gemessen, die durch sorgfältiges Vermahlen der Apatitgemische mit Kaliumjodid und anschließendes Pressen (2800 Atm.) hergestellt wurden. Mit Hilfe der hier beschriebenen Auswerteverfahren können die Gehalte an Fluorapatit (z. B. in Zahnschmelz) im gesamten Mischungsbereich mit Fehlern von $\pm$ 1,5 bzw. 1,2% Fluorapatit bestimmt werden.

H. SPECKER

Zur Bestimmung von Uran in Erzen oder Lösungen vollziehen S. FISHER und R. KUNIN[2] die Abtrennung des Urans von störenden Ionen durch Bindung des Uranylsulfato-Anions an einen stark basischen Anionenaustauscher. — *Ausführung. Aufschluß der Erze.* Man erhitzt Erzeinwaagen, die weniger als 100 mg Uranoxyd enthalten, mit 20 ml 20 Vol-%iger Schwefelsäure und 2 g Mangan(IV)-oxyd zum Sieden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Verdünnen mit etwa 50 ml Wasser wird die Lösung durch Zusatz von 20%iger Natronlauge auf p_H 1,0 bis 1,5 eingestellt und dann durch ein feinporiges Papierfilter filtriert. Der Filterrückstand wird zweimal mit je 10 ml Wasser ausgewaschen. — *Austauschertrennung.* Amberlite XE-117 (Type 2, 40—60 mesh [US screens]) wird mit 10%iger Schwefelsäure (3 Raumteile je Raumteil Harz) in die Sulfatform verwandelt. Man wäscht mit entionisiertem Wasser so lange aus, bis der Durchlauf gegen Methylrot neutral ist. Von diesem Austauscher werden je Analyse 5 ml in eine übliche Säule gebracht

[1] Analyt. Chemistry **29**, 431—434 (1957). Univ. Bloomington, Ind. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 400—402 (1957). Rohm u. Haas Co., Philadelphia, Pa.

und mit Wasser aufgeschlämmt, das man bis 1 cm unter den oberen Rand der Austauscherschicht abzieht. Zu der Lösung des Erzaufschlusses (siehe oben) fügt man 5 Tropfen 0,1%ige Methylenblaulösung und dann tropfenweise 6%ige schweflige Säure bis zur Entfärbung des Methylenblaus und dann noch 5 ml Überschuß. Durch die schweflige Säure werden Eisen(III) und Vanadium(V) reduziert, so daß sie nicht vom Austauscher aufgenommen werden. Mit einer Durchlaufgeschwindigkeit, die 2 ml/min nicht übersteigt, wird die Lösung durch den Austauscher geschickt. Nach dem Auswaschen mit zwei Portionen Wasser von je 10 ml wird das Uran mit 50 ml 1 m Perchlorsäure eluiert. Die Bestimmung erfolgt in bekannter Weise. — Wenn mehr als 0,1 m Chlorid und mehr als 0,01 m Nitrat anwesend sind, muß die Probelösung einmal mit Schwefelsäure abgeraucht werden. Anwesendes Molybdän muß auch reduziert werden, und zwar mit Sicherheit vollständig, weil sonst zu niedrige Uranwerte erhalten werden. — Das Verfahren ist an Tausenden von Proben geprüft und als einwandfrei gefunden worden. Der Fehler beträgt etwa $\pm$ 2%. Ein geübter Analytiker kann am Tage 20 Erzanalysen ausführen. R. Klement

4. Analyse von biologischem Material

Die Kaliumbestimmung im Serum, die auf der Ausfällung des Kaliums als $K_2Na[Co(NO_2)_2]$ und nachfolgender Photometrierung des Kobalts mit Thiocyanat beruht, wird von R. F. L. Maruna[1] hinsichtlich der Kobaltbestimmung kritisch untersucht. Nach einer eingehenden Diskussion der Kaliumthiocyanat-, Schwefelsäure- und Acetonkonzentration wird speziell für das Kompensations-Colorimeter „Leifo" (E. Leitz) und die zugehörige 1 cm-Küvette folgende *Arbeitsvorschrift* angegeben: 1 ml der Lösung, die bis zu 1 mg Kobalt (100 mg-%) enthalten kann, wird mit 2 ml Wasser und 0,5 ml konz. Schwefelsäure versetzt und dann mit einer 5%igen Kaliumthiocyanatlösung in Aceton auf 7 ml aufgefüllt. Die Absorption wird bei 600 mμ (Filter) gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe in 1 cm-Küvetten gemessen. Die Eichkurve verläuft von 2,5—100 mg-% Kobalt linear. Die Erfassungsgrenze wird in 7 ml Lösung zu 7 μg Kobalt angegeben. Angaben über die Genauigkeit des Verfahrens sind nicht mitgeteilt. H. Specker

Zur komplexometrischen Bestimmung von Calcium in Serum empfiehlt M. A. Andersch[2] den von H. Diehl und J. L. Ellingboe[3] zur Titration von Calcium bei Gegenwart von Magnesium angegebenen metallspezifischen Calcein-Indicator. Die Titration wird oberhalb p_H 12,5 unter Verwendung von ÄDTA-Maßlösung durchgeführt. — *Arbeitsweise.* 2 ml Serum werden mit 8 ml 10%iger Trichloressigsäure kräftig geschüttelt. Das ausgeflockte Eiweiß wird (gegebenenfalls nach Zentrifugieren) abfiltriert. 5 ml des Filtrats werden mit 1,5 ml 10%iger Natronlauge und 1 Tropfen Indicatorlösung versetzt (man löst 2 g Calcein in 25 ml 1 n Natronlauge und verdünnt mit Wasser auf 250 ml) und unter kräftigem Schütteln mit ÄDTA-Lösung (0,93 g Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetat/Liter) bis zum Farbumschlag des Indicators von Gelbgrün nach Braun titriert (Mikrobürette). Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. Die Maßlösung wird gegen eine $CaCl_2$-Lösung eingestellt, die 0,1 mg Calcium/ml enthält. Die Titration kann auch im Halbmikromaßstab durchgeführt werden. Die erhaltenen Werte zeigen gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Vergleichsanalysen. K. Machner

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 21—24 (1957). Eijkman-Inst., Djakarta (Indonesien).

[2] J. Lab. clin. Med. **49**, 486—489 (1957). Univ. Baltimore, Md. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 882 (1956); vgl. diese Z. **155**, 129 (1957).

Eine Methode zur Submikrobestimmung von Thorium im Harn geben R. W. PERKINS und D. R. KALKWARF[1] an. Das Prinzip der Methode beruht auf der Fällung zusammen mit zugesetztem Lanthan als Fluorid, Trennung von Lanthan durch Ausschütteln mit 2-Thenoyltrifluoraceton in Benzol und spektrophotometrische Auswertung des Thorium-Morinkomplexes. Eine vorherige feuchte Veraschung ist überflüssig, sie kann die Ausbeute von bestimmbarem Thorium (~ 85%) verringern. Die Erfassungsgrenze liegt je nach Versuchsbedingung zwischen 0,037 und 0,36 μg/500 ml. — *Ausführung.* Man versetzt 500 ml Harn mit 2 ml Lanthannitratlösung (siehe unten), 100 ml konz. Salpetersäure und verdampft auf 25—35 ml. Nach 5 min Kühlzeit gießt man in ein 100 ml-„Lusteroid"-Zentrifugenglas, das 10—20 ml Wasser enthält, und wäscht 3mal mit je 10—15 ml 2n Salpetersäure nach. Es werden 5 ml konz. Fluorwasserstoffsäure zugesetzt, dann wird gut gerührt und nach 1 Std wird 2 min bei 1600 U/min zentrifugiert. Nach vorsichtigem Dekantieren löst man den Niederschlag in 10—20 ml 2n Salpetersäure, die man in feinem Strahl aus einer Spritzflasche zusetzt, und verdünnt mit derselben Säure auf 80—90 ml. Man gibt wieder 5 ml konz. Fluorwasserstoffsäure zu, rührt, läßt 5 min stehen und zentrifugiert 2 min wie oben. Nach Dekantieren bringt man den Niederschlag mit 10—15 ml 2n Salpetersäure in eine 45 ml-„Vycor"-Abdampfschale, setzt 3 ml konz. Perchlorsäure zu und bringt auf einer Heizplatte zur Trockne. Der Rückstand wird in 3 ml 1n Salpetersäure gelöst und in einen Scheidetrichter gegeben, der 10 ml 0,45m 2-Thenoyltrifluoraceton in Benzol enthält, und 3mal mit je 1 ml Wasser nachgespült. 5 min wird kräftig mechanisch geschüttelt, dann setzt man 10 ml Wasser zu und schüttelt 15 min. Die Wasserphase wird verworfen und die Trichterwandung mit 25—35 ml Wasser gespült, auch dieses Waschwasser wird verworfen. Die organische Phase wird 3mal mit je 5 ml 0,2n Salpetersäure 5 min geschüttelt und jedesmal die wäßrige Phase verworfen. Die organische Phase wird 15 min mit 10 ml 2n Salpetersäure geschüttelt und bleibt 30 min zur vollständigen Trennung (sehr wichtig) stehen. Die wäßrige Phase wird mit 3 ml konz. Perchlorsäure versetzt und in bedeckter Schale (Schutz gegen einfallenden Staub) auf einer mit Asbest belegten Heizplatte zur Trockne verdampft. Man setzt 3,3 ml Perchlorsäure (p_H 2,0) zu, rührt $^1/_2$ min, läßt 5 min stehen und rührt wieder. 3,0 ml dieser Lösung werden mit 0,50 ml Morinlösung (siehe unten) versetzt und nach 1 Std bei 412 mμ und 0,03 mm Spaltbreite gemessen. Ein Blindwert aus 3,0 ml Perchlorsäure (p_H 2) und 0,50 ml Morinlösung wird mit angesetzt und berücksichtigt. — *Reagentien.* Thoriumperchlorat-Standardlösung, mit Oxalat eingestellte Lösung[2] von Thoriumperchlorat nach H. H. WILLARD und L. GORDON[3]; Lanthannitratlösung, 25 g Lanthannitrattetrahydrat werden in 50 ml Wasser gelöst und 3mal mit je 10 ml 0,45m 2-Theonyltrifluoraceton in Benzol 10 min gewaschen. Diese gereinigte Lösung wird so mit doppelt destilliertem Wasser verdünnt, daß sie 10 mg Lanthan/ml enthält; 2-Thenoyltrifluoracetonlösung, 10 g 2-Thenoyltrifluoraceton werden in destilliertem Benzol gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. Kurz vor Gebrauch wäscht man die benötigte Menge 3mal 5 min mit je 20 ml 2n Salpetersäure. Morinlösung, 25 mg gereinigtes, hellgelbes Morin vom Schmelzpunkt 289—292°C werden in 100 ml absolutem Äthanol gelöst; Salpeter- und Perchlorsäure werden destilliert und mit doppelt destilliertem Wasser auf die gewünschte Konzentration gebracht. Die Glasgeräte werden mit kochender Salpetersäure gereinigt.

E. MÜLLER, Würzburg

---

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1989—1993 (1956). General Electric Co., Richland, Wash. (USA).

[2] RODDEN, C. J.: Thorium Standard Samples, U. S. Atomic Energy Commission, MDDC-1220 (1947).

[3] Analyt. Chemistry **20**, 165 (1948); vgl. diese Z. **130**, 73 (1949/50).